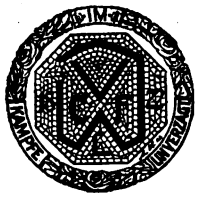
JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND 421.

PURDUE UNIVERSITY LIBRARY



LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1920.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 421. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg:

v. Auwers, K., Untersuchungen über die Ringbildung.

I. v. Auwers, K., und Elisabeth Lämmerhirt, Ungesättigte Ketone und Chromanone aus p-Kresol 1

II. v. Auwers, K., und H. Schütte, Cumaranone aus sym. m-Xylenol 59

III. v. Auwers, K., und R. Döll, Über Chromanone und Cumaranone aus sym. m-Xylenol, nebst Versuchen über die Ringbildung aus ungesättigten Ketonen . 86

IV. v. Auwers, K., Über Bildung und Sprengung von sauerstoffhaltigen Fünf- und Sechsringen 108

Zweites und drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen:

Wislicenus, Wilhelm, und Rudolf Erbe, Über die Isomerie der Formylphenylessigester. Fünfte Abhandlung: Über Anilid und Piperidid der Formylphenylessigsäure 119

Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von Heyden, A.-G., zu Radebeul bei Dresden:

Schmidt, Hans, Die Diazosynthese aromatischer Arsinsäuren und ihre theoretische Deutung im Zusammenhang mit ähnlichen Reaktionen. Ein arsenhaltiges Nebenprodukt 159

Derselbe, Über aromatische Antimonverbindungen . . 174

61535

Digitized by Google

Seite

Mitteilungen aus dem I. chem. Labor. der Universität Wien:

Herzig, J., Über Galloflavin 247
Derselbe, Über einige Phthalidderivate 283

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm:

Hammarsten, Harald, Aldolkondensation und Harzbildung bei Einwirkung von verdünnten Alkalien auf Acetaldehyd 293

Mitteilungen aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München:

Manchot, W., Die Quecksilberderivate von Körpern mit mehrfacher Bindung. (4. Mitteilung) 316
Derselbe, Die Mercurierung von Phenoläthern. (5. Mitteilung über Mercurierungsvorgänge) 331

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

421. Band.

[Mitteilungen
aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

Untersuchungen über die Ringbildung;

von *K. v. Auwers.*

(Eingelaufen am 30. Dezember 1919.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten, die sich mit der Bildung und Sprengung fünf- und sechsgliederiger Ringe beschäftigen, sind im hiesigen Institut die Bedingungen näher untersucht worden, unter denen aus Phenoläthern und den Chloriden oder Bromiden halogenierter und ungesättigter Säuren *Cumaranone, Chromanone* und *Oxyhydrindone* entstehen. Die leitenden Gedanken dieser Untersuchungen und das bei ihnen gesammelte Tatsachenmaterial ist in den hier folgenden Mitteilungen I—III wiedergegeben, während die Schlußabhandlung IV die wesentlichen Ergebnisse der bisherigen Arbeiten zusammenfaßt.

I. Ungesättigte Ketone und Chromanone aus p-Kresol;

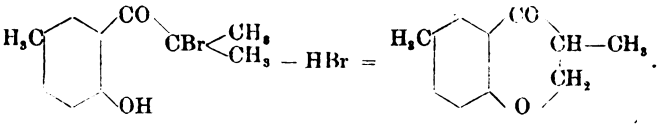
von *Karl v. Auwers* und *Elisabeth Lämmerhirt.*

I. 3,6-Dimethylchromanon.

Es ist bereits kurz mitgeteilt worden[1]), daß der Körper, der aus α-Bromisobutyro-p-kresol durch Kochen mit Dimethyl- oder Diäthylanilin erhalten wird, nicht das erwartete Trimethylcumaranon, sondern das *3,6-Dimethylchromanon* ist:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 50, 221 (1917).

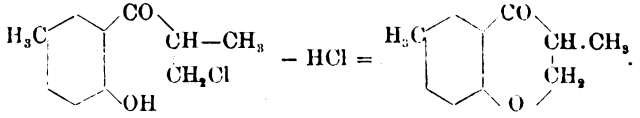
Digitized by Google



Der Beweis für die Konstitution der Verbindung konnte durch eine neue *Synthese* und durch Überführung in das entsprechende *Chromon* erbracht werden.

Für den schrittweisen Aufbau des Körpers kondensierte man zunächst β-Bromisobuttersäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit p-Kresolmethyläther. Das Reaktionsprodukt, ein gelbes Öl, das unter 13 mm Druck bei 135—137° siedete, erwies sich als das *o-[β-Chlorisobutyro]-p-kresol*; es hatte also, wie in ähnlichen Fällen, ein Austausch von Brom gegen Chlor stattgefunden.

Als man darauf das chlorierte Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung allmählich mit Soda versetzte, wurde genau ein Äquivalent verbraucht, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb:



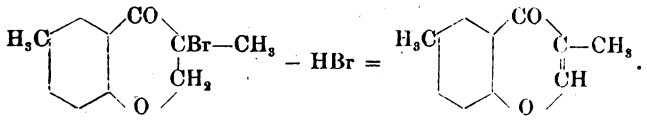
Das entstandene *3,6-Dimethylchromanon* blieb zunächst ölig; als man es aber in sein Semicarbazon verwandelte und aus diesem wieder abschied, erstarrte es und schmolz für sich und mit einem früher aus α-Bromisobutyro-p-kresol gewonnenen Präparat gemischt bei 34—35°. Der Schmelzpunkt der *Semicarbazone* beider Präparate lag für sich und gemischt bei 232°.

Ein Versuch, das 3,6-Dimethylchromanon durch Methylierung des bekannten *6-Methylchromanons* mit Natriumamid und Jodmethyl darzustellen, schlug fehl.

Zur Umwandlung des Chromanons in das zugehörige *Chromon* führte man es zunächst durch Bromierung in Schwefelkohlenstoff in sein *3-Bromderivat* über, einen gut krystallisierten Körper vom Schmelzp. 70—71°. Diese Substanz gab an siedendes Dimethylanilin leicht ein

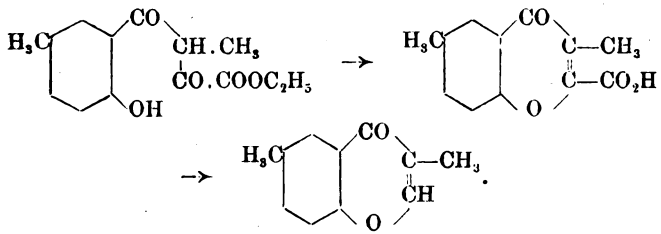
Digitized by Google

Molekül Bromwasserstoff ab und ging dadurch glatt in das *3,6-Dimethylchromon* über:



Der Körper bildet weiße Nädelchen und schmilzt bei 61—62°. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 299—301°, unter 15 mm Druck bei 165—168°.

Da dieses Chromon noch nicht bekannt war, mußte es, wenn es zum Beweis für die Struktur des 3,6-Dimethylchromanons dienen sollte, noch nach einer der für die Synthese von Chromonen gebräuchlichen Methoden dargestellt werden. Zu diesem Zweck kondensierte man entsprechend der Vorschrift, die v. Kostanecki, Paul und Tambor[1]) für die Darstellung des 7-Oxychromons gegeben haben, zunächst o-Propio-p-kresol durch Natrium mit Oxalsäurediäthylester zum *β-[5-Methyl-2-oxybenzoyl]-α-ketobuttersäureäthylester,* kochte das ölige Produkt ohne weitere Reinigung mit starker Salzsäure und spaltete durch Überhitzen aus der entstandenen *3,6-Dimethylchromon-2-carbonsäure* Kohlendioxyd ab:



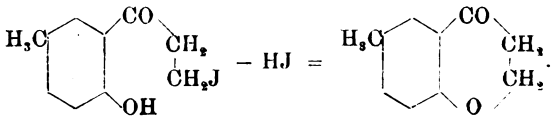
Das Endprodukt erwies sich als identisch mit dem auf andere Weise dargestellten *3,6-Dimethylchromon.* Außerdem wurde seine Konstitution noch dadurch bewiesen, daß es sich durch Kochen mit Natriumalkoholat zu *o-Propio-p-kresol* und *Ameisensäure* aufspalten ließ.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2477 (1901).

Digitized by Google

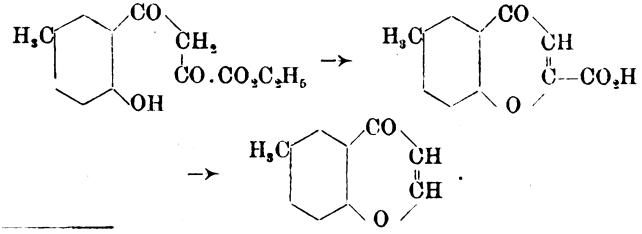
II. 6-Methylchromanon.

Dieses Chromanon wurde von Auwers und Krollpfeiffer[1]) aus o-[β-Jodpropio]-p-kresol und Sodalösung gewonnen:



Seine Konstitution wurde bisher nur aus dieser Bildungsweise gefolgert, da Versuche zur Umwandlung in das bekannte 6-Methylchromon seinerzeit nicht den gewünschten Erfolg hatten. Nachdem aber, wie oben erwähnt, dieser Prozeß bei dem homologen Chromanon ohne Schwierigkeit durchgeführt worden war, wurde die Einwirkung von siedendem Dimethylanilin auf das 3-Bromderivat des 6-Methylchromanons nochmals untersucht und dabei, wie im analogen Fall, glatt das gewünschte *6-Methylchromon* erhalten.[2]) Das Präparat besaß den Schmelzp. 88—89° und die sonstigen von seinen Entdeckern[3]) angegebenen Eigenschaften.

Um die Natur des Körpers durch unmittelbaren Vergleich ganz sicher zu stellen, bereitete man ein zweites Präparat auf dem für die Darstellung des Homologen benutzten Wege:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2587 (1914).

[2]) Die irrtümliche Angabe, daß das 3-Brom-6-methylchromanon durch siedendes Dimethylanilin nicht angegriffen werde, ist dadurch entstanden, daß bei dem damals von mir ausgeführten Reagenzglasversuch keine Abscheidung von Bromsilber beobachtet worden war. Diese war jedoch lediglich durch den Überschuß der Base verhindert worden. K. A.

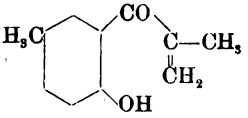
[3]) Ruhemann und Bausor, Journ. chem. soc. **79**, 473 (1901).

Digitized by Google

Der hierbei zunächst gewonnene *5-Methyl-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylester* krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 78—79°. Die *6-Methylchromon-2-carbonsäure*, die bereits von Rühemann und Bausor[1]) aus p-Kresoxyfumarsäure dargestellt worden ist, zeigte den angegebenen Schmelzp. 258°.

III. o-Propenyl-p-kresyl-keton, 2,6-Dimethylchromanon und 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon.

Die Umwandlung des α-Bromisobutyro-p-kresols in das 3,6-Dimethylchromanon, die durch die im Eingang dieser Arbeit mitgeteilten Versuche sicher bewiesen ist, muß über die Zwischenstufe des ungesättigten Ketons



führen. Es erhob sich nun die Frage, ob es sich bei dieser Reaktion um einen Ausnahmefall handelt, oder ob derartige ungesättigte Ketone allgemein in Chromanone übergehen, ja vielleicht überhaupt nicht existenzfähig sind. Diese Frage bot um so mehr Interesse, als Beobachtungen über Ringschluß bei ähnlichen Ketonen schon vorlagen, jedoch zu einem wesentlich anderen Ergebnis geführt hatten.

Untersuchungen von Kohler, Heritage und Burnley[2]) haben nämlich gezeigt, daß Ketone von der Art des Vinylphenylketons durch Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in *Hydrindone* verwandelt werden, während die aus Phenoläthern und Chloriden von ungesättigten Säuren entstehenden Ketone

$$C_6H_4<\begin{matrix}OR\\CO—CH=CH.R'\end{matrix}$$

[1]) a. a. O. S. 474.

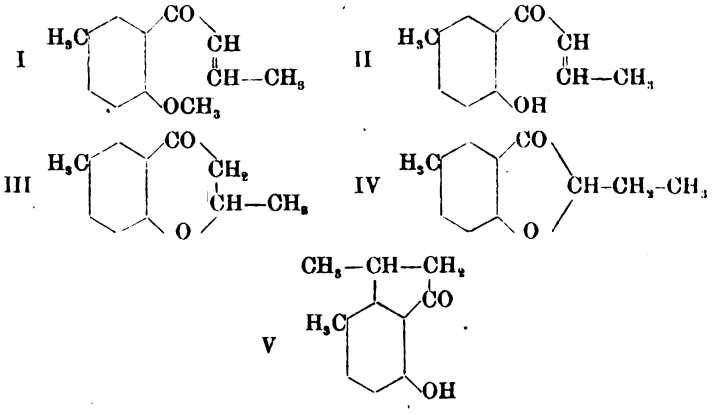
[2]) Am. Chem. Journ. **44**, 60 (1910).

Digitized by Google

diesen Ringschluß unter den gleichen Bedingungen nicht erleiden sollen. Dagegen erhielt Auwers[1]) *Oxyhydrindone*, als er die Ester aus Phenolen und α-bromierten Fettsäuren mit Aluminiumchlorid auf höhere Temperatur erhitzte, wobei sich vermutlich vorübergehend ungesättigte Oxyketone bildeten.

Es war somit festzustellen, ob in dem oben erwähnten Fall die veränderten Reaktionsbedingungen oder die besondere Natur des als Zwischenprodukt anzunehmenden Ketons den abweichenden Verlauf der Reaktion bedingen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Friedel-Craftsschen Synthesen mit Phenoläthern und den Chloriden ungesättigter Fettsäuren ausgeführt, während Kohler und seine Mitarbeiter Zimtsäurechlorid verwendet hatten.

Zunächst ließen wir *Crotonylchlorid* auf *p-Kresolmethyläther* einwirken. Dabei konnten, wenn man von Produkten absieht, die durch Anlagerung an die Doppelbindung des Crotonsäurerestes entstehen können, die folgenden 5 Verbindungen gebildet werden:



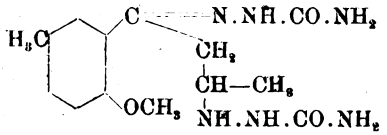
Die Aufklärung des Reaktionsverlaufs war nicht ganz einfach, da je nach den Versuchsbedingungen und der Art der Aufarbeitung wechselnde Gemische ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3692 (1911).

Digitized by Google

schiedener Substanzen erhalten wurden. Schließlich konnte jedoch folgendes mit Sicherheit festgestellt werden:

Führte man die Synthese bei *Zimmertemperatur* unter Anwendung von *einem* Molekulargewicht Aluminiumchlorid durch und schüttelte die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte mehrfach mit *Natronlauge* durch, so gewann man in der Hauptsache ein Öl, das sich mit Hilfe von Semicarbazid in zwei Bestandteile zerlegen ließ. Die eine der beiden Substanzen lieferte ein *Biderivat* vom Schmelzp. 205—206°, das in verdünnten Säuren löslich war und das an anderer Stelle zu beschreibende *Semicarbazido-Semicarbazon*



darstellte. Die Bildung dieser Verbindung beweist, daß bei der Friedel-Craftsschen Synthese zunächst das normale Produkt der Reaktion, der *Methyläther* des *o-Propenyl-p-kresylketons* (I) entsteht. In reinem Zustand haben wir diese Stammsubstanz nicht isoliert, da hierfür die Versuche in größerem Maßstab hätten durchgeführt werden müssen, und nach Auffindung des zugehörigen freien Phenols (II) — s. unten — kein Anlaß zu einer näheren Untersuchung dieses Äthers vorlag.

Das andere Produkt der Einwirkung von Semicarbazid war ein gegen verdünnte Säuren indifferentes *normales Semicarbazon*, das bei 203° schmilzt und zu einem *Keton* von der Formel $C_{11}H_{12}O_2$ gehört. Dieses Keton, das sich leicht durch Hydrolyse aus dem Semicarbazon gewinnen ließ, ist ein gut krystallisierter, farbloser Körper vom Schmelzp. 54—55°.

Als Hauptprodukt erhält man diese Verbindung, wenn man das Gemisch von p-Kresolmethyläther und Crotonylchlorid mit *zwei* Molekulargewichten Aluminiumchlorid behandelt und zum Schluß auf Wasserbadtemperatur erhitzt, im übrigen aber wie angegeben verfährt.

Digitized by Google

Unter diesen Bedingungen wird das primäre Reaktionsprodukt, der Methyläther des Crotonylkresols, vollständig verseift und geht zum größten Teil in das erwähnte Keton über.

Daß in dieser Substanz nicht das zugehörige freie Phenol (II) vorliegen kann, geht schon aus der Farblosigkeit des Körpers hervor; auch seine Unlöslichkeit in wäßrigen Laugen spricht dafür, doch ist dieses Argument weniger beweiskräftig, da auch gewisse Phenole unter Umständen indifferent gegen Alkali sind. Entscheidend für die Verwerfung der Formel II für die Verbindung ist jedoch die Tatsache, daß sie sich gegen Brom und Kaliumpermanganat wie eine *gesättigte* Substanz verhält. Aus dem monocyclischen ungesättigten Oxyketon war mithin ein *bicyclisches* Derivat entstanden, von dem von vornherein wahrscheinlich war, daß es das *2,6-Dimethylchromanon* (III) darstellte. Bewiesen wurde dies durch die weiter unten mitgeteilte *Synthese* aus *p-Kresolmethyläther* und *β-Chlorbuttersäurechlorid* und durch seine Überführung in *2,6-Dimethylchromon*.

Um festzustellen, ob etwa daneben auch das isomere *1-Äthyl-4-methylcumaranon*[1]) (IV) entstanden sei, wurden die alkalischen Auszüge des Reaktionsgemisches aufgearbeitet, doch konnte aus ihnen nur *p-Kresol* in geringer Menge isoliert werden. Da jenes Cumaranonderivat durch Semicarbazid und p-Nitrophenylhydrazin unter Ringsprengung in schwer lösliche Biderivate übergeführt wird und mit deren Hilfe leicht nachgewiesen werden kann[2]), darf seine Abwesenheit unter den Reaktionsprodukten als erwiesen gelten.

Indessen ist das Dimethylchromanon doch nicht das einzige Umlagerungsprodukt des Crotonylkresols. Beim Durchschütteln der ätherischen Lösung des ursprünglichen Reaktionsgemisches mit 8prozentiger Natronlauge

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1165 (1917).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1607, 1611 (1917).

Digitized by Google

schied sich nämlich regelmäßig eine feste Substanz aus, die sich als das schwerlösliche Natriumsalz eines Phenols erwies. Die Blaufärbung mit Eisenchlorid deutete auf ein Oxyhydrindon hin, und in der Tat konnte die Substanz leicht als das bekannte *3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon*[1]) (V) identifiziert werden. Die Menge dieses Reaktionsproduktes wechselte bei den einzelnen Versuchen; in einem Fall kam sie der des Hauptprodukts nahe.

Auf Grund von Beobachtungen, die bei der Kondensation von p-Kresolmethyläther mit β,β-Dimethylacrylsäurechlorid gemacht wurden (s. unten), kam man zu der Vermutung, daß die Entstehung des Dimethylchromanons ganz oder zum Teil auf die Wirkung der bei der Aufarbeitung verwendeten *Lauge* zurückzuführen sei. Der Versuch bestätigte diese Ansicht, denn als man ein Gemisch von 1 Molgew. p-Kresolmethyläther, 1 Molgew. Crotonylchlorid und 2 Molgew. Aluminiumchlorid in der üblichen Weise zur Umsetzung brachte, das in Äther aufgenommene Reaktionsgemisch jedoch ohne vorherige Behandlung mit Natronlauge im Vakuum rektifizierte, erhielt man in guter Ausbeute das gesuchte freie *Crotonyl-p-kresol* (II).[2])

Dieses ungesättigte Keton ist ein kräftig gelb gefärbter fester Körper vom Schmelzp. 65—66°, der unter vermindertem Druck unverändert übergeht, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck — Siedep. 277° bis 278° — aber sich quantitativ in das isomere Dimethylchromanon umlagert. Von Natronlauge wird die Verbindung im ersten Augenblick mit gelber Farbe aufgenommen; bevor jedoch die Lösung vollendet ist, beginnt die Farbe bereits zu verblassen, und es scheiden sich farblose Öltröpfchen aus, die rasch zu den weißen Krystallen des *2,6-Dimethylchromanons* erstarren. Auch diese Umwandlung verläuft quantitav.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3698 (1911).

[2]) Dieser Versuch wurde von Hrn. R. Döll ausgeführt.

Digitized by Google

Nach den besprochenen Versuchen entsteht bei der Einwirkung von Crotonylchlorid auf die Äther des p-Kresols — mit p-Kresol*äthyl*äther wurde ein analog verlaufender Versuch angestellt — regelmäßig zunächst das normale Reaktionsprodukt, d. h. das *Propenyl-p-kresylketon* oder dessen Äther. Unter dem Einfluß überschüssigen Aluminiumchlorids lagert sich je nach den Versuchsbedingungen ein größerer oder geringerer Teil des ungesättigten monocyclischen Ketons in das gesättigte bicyclische *Dimethyloxyhydrindon* um. *Dimethylchromanon* und *Äthylmethylcumaranon* finden sich nicht unter den primären Reaktionsprodukten; erstere Verbindung entsteht aber aus dem ungesättigten Keton, wenn man dieses mit Alkali in Berührung bringt oder auf hohe Temperatur erhitzt. Ein Übergang des monocyclischen Ketons in den Sechs-Fünf-Ring eines Cumaranons findet nach unseren bisherigen Beobachtungen nicht statt.

Während man, wie gezeigt, mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Synthese das o-Crotonyl-p-kresol als Hauptprodukt gewinnen kann, scheint dies bei Anwendung der Friesschen Methode zur Darstellung aromatischer Oxyketone nicht der Fall zu sein. Wenigstens konnte in einem Versuch[1]), bei dem der *Crotonylester des p-Kresols* mit Aluminiumchlorid auf 120° erhitzt wurde, aus dem Reaktionsgemisch an Stelle des zu erwartenden ungesättigten Ketons nur eines seiner Umlagerungsprodukte, nämlich das *3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon*, isoliert werden.[2])

Da es von Wichtigkeit war, die Konstitution des als *2,6-Dimethylchromanon* angesehenen Körpers über jeden Zweifel sicher zu stellen, wurde die Verbindung erstens auf anderem Wege synthetisch hergestellt und zweitens in das zugehörige Chromon verwandelt. Beide Versuchs-

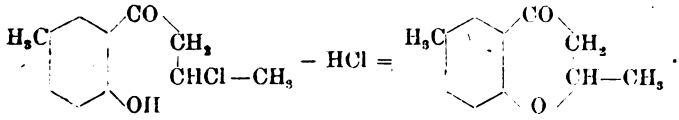
[1]) Versuch von Hrn. R. Döll.

[2]) Ob etwa unter anderen Bedingungen die Phenylester ungesättigter Säuren in *Hydrocumarine* verwandelt werden können [vgl. E. Fischer und Nouri, Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 693 (1917)], bleibt noch zu untersuchen.

Digitized by Google

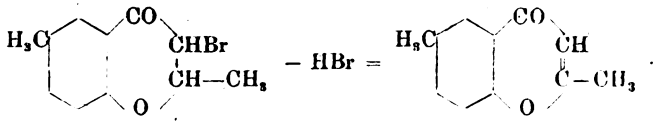
reihen wurden ähnlich wie bei dem isomeren 3,6-Dimethylchromanon durchgeführt.

Im ersten Fall kondensierte man das bisher nicht bekannte *Chlorid der β-Chlorbuttersäure*, ein farbloses Öl vom Siedep.$_{21}$ 51—53°, mit p-Kresolmethyläther und entzog dem entstandenen *β-Chlorbutyro-p-kresol* durch Soda ein Molekül Chlorwasserstoff:

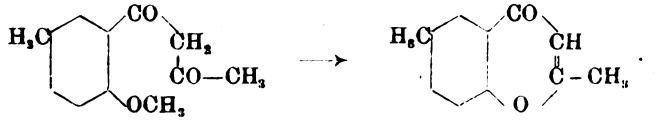


Das Hauptprodukt der Reaktion erwies sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften, auch durch die Mischprobe, als *2,6-Dimethylchromanon*. Daneben war eine Substanz von ungesättigtem Charakter entstanden, in der wahrscheinlich der *Methyläther des Crotonyl-p-kresols* vorlag.

Für die Umwandlung in das Chromonderivat stellte man zunächst das *3-Brom-2,6-dimethylchromanon* dar, das bei 104—105° schmilzt, und führte dieses durch Kochen mit Dimethylanilin in das *2,6-Dimethylchromon* über:



Dieser, bei 102—103° schmelzende, Körper wurde andererseits nach bekanntem Verfahren durch Kondensation von o-Aceto-p-kresolmethyläther mit Essigsäureäthylester und Kochen des gebildeten *5-Methyl-2-methoxybenzoylacetons* mit Jodwasserstoffsäure gewonnen:

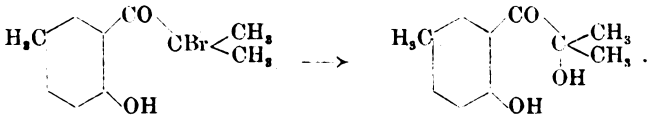


Die Identität des erhaltenen Präparats mit dem anderen wurde in der üblichen Weise festgestellt.

Digitized by Google

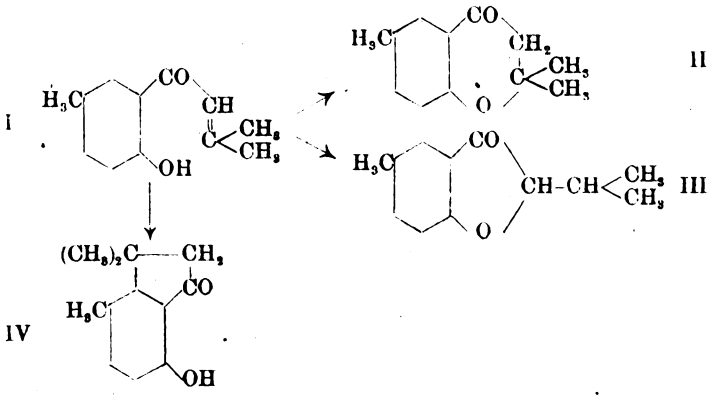
IV. o-Isobutenyl-p-kresylketon, 2,2,6-Trimethylchromanon und 3,3,4-Trimethyl-7-oxyhydrindon.

Bei der Behandlung des α-Bromisobutyro-p-kresols mit Laugen, Alkalicarbonaten und Natriumacetat entsteht bekanntlich nicht das zu erwartende Trimethylcumaranon, sondern das Bromatom wird gegen Hydroxyl ausgetauscht:



Auch dieser tertiäre Alkohol zeigt keine Neigung in das dreifach methylierte Cumaranon überzugehen, sondern ist auffallend widerstandsfähig gegen wasserentziehende Mittel. Diese Tatsachen lassen den Schluß zu, daß die *gem.* Dimethylgruppe des Moleküls den Ringschluß erschwert.

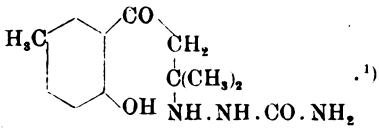
Es war von Interesse zu prüfen, ob diese Gruppe etwa in ähnlicher Weise auch die Bildung eines *Sechsrings* zu hemmen vermöge. Es wurden daher Versuche zur Darstellung eines *Isobutenyl-p-kresylketons* von der Formel I unternommen, aus dem durch Umlagerung die Verbindungen II—IV entstehen konnten:



Als Ausgangsmaterialien dienten *p-Kresolmethyläther* und das *Chlorid der β,β-Dimethylacrylsäure*, die mit Alu-

Digitized by Google

miniumchlorid kondensiert wurden. Bei dem ersten Versuch, bei dem man die ätherische Lösung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge durchschüttelte, erhielt man schließlich ein Öl, aus dem durch Semicarbazid ein Gemisch zweier Verbindungen gewonnen wurde. Die eine, deren Schmelzpunkt bei 199—200° lag, war gegen Säuren und Laugen in der Kälte indifferent und erwies sich als das *normale Semicarbazon eines Ketons* $C_{12}H_{14}O_2$; die andere, die bei 148—149° schmolz, löste sich sowohl in Säuren wie in Laugen und war der Analyse zufolge das *Anlagerungsprodukt von einem Molekül Semicarbazid an das Isobutenyl-p-kresylketon* von der Formel



[1])

Bei dem zweiten Versuch, bei dem das Durchschütteln mit Natronlauge unterblieb, erstarrte der größte Teil des Rohprodukts zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse, aus der nach Verreiben mit Methylalkohol durch Umkrystallisieren aus Petroläther ein schön gelb gefärbter Körper vom Schmelzp. 50—50,5° gewonnen wurde. Diese Substanz lieferte mit Semicarbazid das Anlagerungsprodukt vom Schmelzp. 148—149° und erwies sich schon dadurch als das normale Produkt der Reaktion, d. h. als das *o-Isobutenyl-p-kresylketon* (I).

Die Konstitution des Körpers geht weiter aus folgenden Tatsachen hervor:

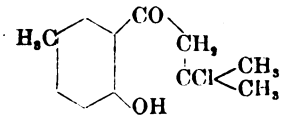
Von *Kaliumpermanganat* wird er sofort angegriffen.

Er lagert glatt ein Molekül *Brom* an, wobei eine Verbindung vom Schmelzp. 70—71° entsteht.

Ebenso leicht addiert er ein Molekül *Chlorwasserstoff*; dem bei 53—55° schmelzenden Reaktionsprodukt muß nach bekannten Gesetzmäßigkeiten die Formel

[1]) Die Verbindung wird an anderer Stelle besprochen werden.

Digitized by Google



beigelegt werden.

Durch Wasserstoff und kolloidales Palladium wird er zum gesättigten *o-Isovalero-p-kresol* reduziert, das zum Vergleich auch aus p-Kresolmethyläther und Isovalerylchlorid dargestellt wurde. Die Identität der öligen Präparate ließ sich durch Überführung in das gleiche, bei 204° schmelzende, *Semicarbazon* erweisen.

Die zweite Verbindung, die bei dem ersten Versuch entstanden war, stellte ein farbloses, indifferentes Öl vom Siedep.$_{20}$ 152—153° dar. Daß sie ihre Entstehung dem Einfluß des Alkalis verdankte, ergab sich daraus, daß sie sich sofort bildete, wenn das ungesättigte, gelbe Isobutenylkresol mit Natronlauge in Berührung gebracht wurde (vgl. unten).

Die Entscheidung, ob in der Substanz ein Chromanon oder ein Cumaranon vorlag, konnte nicht zweifelhaft sein, denn das *1-Isopropyl-4-methylcumaranon* (III) ist bekannt[1]) und sicher verschieden von dem fraglichen Keton. Allerdings fallen die Siedepunkte beider Substanzen fast zusammen, denn jenes Cumaranon siedet unter 24 mm Druck bei 154—156°. Aber es erstarrt bei niedriger Temperatur und schmilzt dann bei 25° bis 26,5°, während die isomere Verbindung auch durch Impfversuche nicht zum Erstarren zu bringen war. Ferner reagiert das Isopropylmethylcumaranon nur sehr schwierig mit Semicarbazid, wobei ein bei 170—171° schmelzendes Monosemicarbazon entsteht, wird aber durch p-Nitrophenylhydrazin unter Ringsprengung in ein Dinitroosazon vom Schmelzp. 255° verwandelt.[2]) Dagegen liefert das Isomere mit beiden Reagenzien ohne Schwierigkeit ein

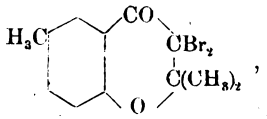
[1]) Auwers und W. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1168 (1917).

[2]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 50. 1607 (1917).

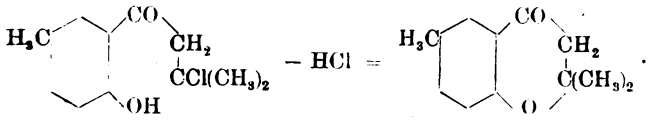
Digitized by Google

normales Semicarbazon (Schmelzp. 199—200°) und *p-Nitrophenylhydrazon* (Schmelzp. 202°); Osazonbildung läßt sich bei ihm nicht erzwingen.

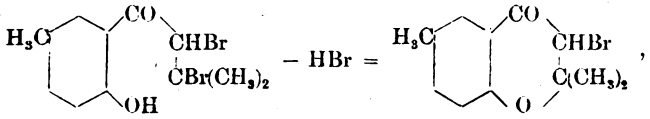
Somit bleibt für das Keton nur die Formel II des *2,2,6-Trimethylchromanons* übrig. Damit steht im Einklang die Bildung eines *3,3-Dibromderivats*,



das bei 85° schmilzt; vor allem aber die glatte Bildung des Ketons aus dem oben erwähnten Produkt der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Isobutenylkresylketon, wenn man dieses mit Soda behandelt:



Aus alledem ergibt sich, daß die *gem.* Dimethylgruppe kein Hindernis für das Zustandekommen des Sechsrings bildet. Beweisend hierfür ist schließlich noch die Tatsache, daß das *Dibromid des Isobutenylkresylketons* bei gelinder Einwirkung von verdünnter Natronlauge unter Abspaltung von 1 Molekül Bromwasserstoff glatt in das *3-Bromtrimethylchromanon* — Schmelzp. 75—76° — übergeht,



das auch durch vorsichtige Bromierung der Stammsubstanz gewonnen werden kann.

Das *1-Isopropyl-4-methylcumaranon* entsteht bei der Kondensation des β,β-Dimethylacrylsäurechlorids mit p-Kresolmethyläther und der weiteren Umwandlung des Isobutenylkresols anscheinend auch nicht als Nebenprodukt, denn obwohl man bei allen Versuchen auf das-

Digitized by Google

selbe fahndete, wurde doch nichts beobachtet, was auf seine Anwesenheit hätte deuten können.

Dagegen konnte unter den Reaktionsprodukten das *3,3,4-Trimethyl-7-oxy-hydrindon* (IV) nachgewiesen werden; jedoch war dessen Menge viel geringer als die des niedrigeren Homologen, das sich bei der Einwirkung von Crotonylchlorid auf die Äther des p-Kresols bildet.

Dieses noch nicht bekannte Hydrindonderivat schmilzt bei 67—68° und gibt wie die anderen o-Oxyhydrindone mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung.

An dem *Isobutenyl-p-kresylketon* wurde zuerst die Tatsache beobachtet, daß derartige ungesättigte Oxyketone durch Alkali leicht in die gesättigten bicyclischen Chromanone übergeführt werden. Wir haben uns daher mit den Bedingungen, unter denen diese Umlagerung eintritt, etwas näher beschäftigt.

Was zunächst die Wirkung von *Alkali* anlangt, so vermag gewöhnliche, etwa 8prozentige, Natronlauge selbst größere Mengen des ungesättigten Ketons bei kräftigem Schütteln in kürzester Frist in das Chromanon umzuwandeln, wenn man reichliche Mengen der Lauge anwendet. Besonders bequem ist es, den Versuch in acetonischer Lösung durchzuführen. Vermindert man die Menge des Alkalis und arbeitet in größerer Verdünnung, so wird der Prozeß verlangsamt und kommt schließlich, wenn die Menge oder die Konzentration der Lauge unter eine gewisse Grenze sinkt, praktisch zum Stillstand. Beispielsweise waren 0,5 g Oxyketon, die in wäßrig-acetonischer Lösung mit 1 ccm $^n/_{10}$-NaOH, also mit 4 mg Ätznatron, versetzt worden waren, nach einigen Stunden vollständig umgelagert. Als dagegen nur der zehnte Teil Natronlauge angewendet wurde, war das ungesättigte Keton nach dem Stehen über Nacht noch unverändert.

Ob man es hier mit einer katalytischen Wirkung der Natronlauge zu tun hat, oder ob die Umwandlung auf einer fortlaufenden Anlagerung und Wiederabspaltung

Digitized by Google

von Wasser beruht, wird sich vielleicht durch physikochemische Messungen feststellen lassen. Über einige Versuche, die Frage auf rein chemischem Wege zu lösen, wird in der nachstehenden Mitteilung berichtet

Ebenso wie wäßrige Natronlauge wirkt eine methylalkoholische Lösung von *Natriummethylat*. Auch schwache Basen, wie beispielsweise *Ammoniak* in wäßriger Lösung, lagern das ungesättigte Keton um, doch verläuft der Prozeß entsprechend langsamer.

Von aromatischen Basen wurden bisher nur *Pyridin* und *Diäthylanilin* geprüft. Mit ersterem kann das ungesättigte Keton stundenlang gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, während es von siedendem Diäthylanilin rasch in das Chromanon verwandelt wird Vermutlich ist in diesem Fall die Umlagerung lediglich eine Folge der starken Erwärmung.

Das ungesättigte Keton kann nämlich durch bloßes *Erhitzen* in die bicyclische Verbindung verwandelt werden. Dies tritt z. B. bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ein. Der Siedepunkt liegt bei 277—278°; das Destillat besteht aus reinem Trimethylchromanon. Dagegen läßt sich das Isobutenylkresylketon im Vakuum unverändert destillieren; unter einem Druck von 15 mm geht es bei 159—160° über.

Im Gegensatz zu Laugen üben *Säuren* eine verhältnismäßig geringe Wirkung auf das ungesättigte Keton aus. Man kann es z. B. wochenlang in einer mit *Schwefelsäure* versetzten wäßrig-alkoholischen Lösung bei *Zimmertemperatur* stehen lassen, ohne daß es sich merklich verändert. *Kocht* man aber eine alkoholische Lösung des Ketons, die mit ein paar Tropfen *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* versetzt ist, kurze Zeit, so entsteht das Trimethylchromanon.

V. Chromanone, Chromone, Chromanole und Chromene.

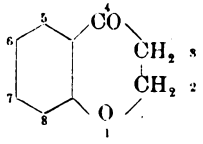
Zur näheren Charakteristik sind die *Chromanone*, die bei den im vorstehenden geschilderten Untersuchungen

Digitized by Google

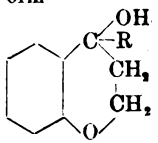
erhalten wurden, in eine Reihe von Derivaten übergeführt worden: auch wurden sie, soweit dies möglich war, in *Chromone*, *methylierte Chromanole* und *Chromene* verwandelt. Einen Überblick über die dabei gewonnenen Verbindungen gibt die nachstehende Tabelle.[1])

Bei einem Vergleich der *physikalischen Eigenschaften* der Stammsubstanzen, der *Chromanone*, fällt die Gleichförmigkeit ihrer *Siedepunkte* auf. Der Eintritt eines Methyls in die sauerstoffhaltige Hälfte des Moleküls läßt in den untersuchten Beispielen den Siedepunkt unverändert; erst ein zweites Methyl erhöht ihn um ein Geringes. In letzterer Hinsicht unterscheiden sich übrigens die Chromanone von den *Cumaranonen*, denn bei diesen beobachtet man regelmäßig, daß der Zutritt eines Methyls

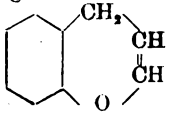
[1]) Der Bezifferung ist das Schema



zugrunde gelegt. Die nach der Grignardschen Reaktion erhältlichen Alkohole von der Form

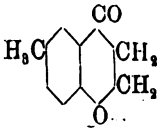
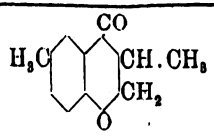
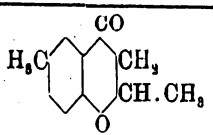
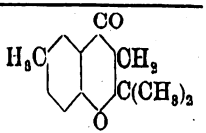


haben Auwers und Krollpfeiffer [Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2590 (1914)] seinerzeit als „*Dihydrochromanole*" bezeichnet, da sie glaubten, an dem für die Verbindung



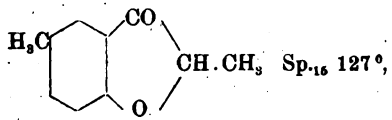
eingeführten Namen „*Chroman*" festhalten zu sollen. Nachdem aber neuerdings diese Bezeichnungsweise auf das Dihydrid jener Substanz übertragen worden ist, und diese zweckmäßigere Nomenklatur auch in dem Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson (II, 3, 725) empfohlen wird, sollen entsprechend nunmehr auch jene Alkohole als „*Chromanole*" benannt werden.

Digitized by Google

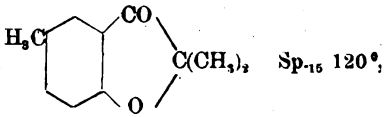
Chromanon					
	Schmelzp.	35—36°	34—35°	54—55°	Öl
	Siedep.$_{15}$	143°	143°	144°	148°
Semicarbazon	Schmelzp.	247°	232°	203°	200°
Oxim	„	84—85°	129—130°	135°	130—131°
p-Nitrophenylhydrazon	„	222°	179°	229—230°	202°
3-Bromderivat	„	74°	70—71°	104—105°	75—76°
3,3-Dibromderivat	„	119—120°	—	100—101°	85°
Chromon	Schmelzp.	88—89°	61—62°	102—103°	—
	Siedep.	288—289°	299—301°	—	—
Oxim	Schmelzp.	143—144°	131—132°	151—152°	—
4-Methychromanol	Schmelzp.	116—117°	123—124°	89—90,5°	—
4-Methyl-α-chromen	Siedep.$_{15}$	125°	139°	127°	—

Digitized by Google

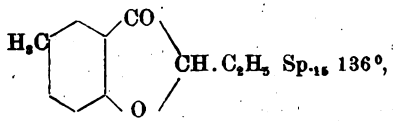
zu einem in der 1-Stellung bereits vorhandenen Alkyl ein *Sinken* des Siedepunktes bewirkt, wie die folgenden Beispiele beweisen:



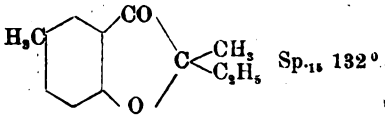
Sp.$_{15}$ 127°,



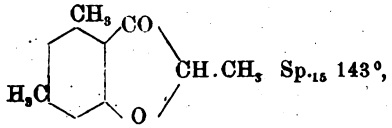
Sp.$_{15}$ 120°;



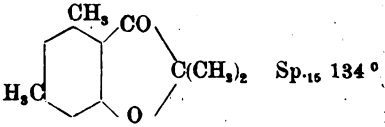
Sp.$_{15}$ 136°,



Sp.$_{15}$ 132°.



Sp.$_{15}$ 143°,



Sp.$_{15}$ 134°

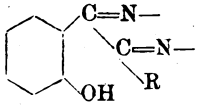
Vergleicht man die Siedepunkte von Chromanonen mit denen der im Bau nächstverwandten Cumaranone, so findet man, daß die Erweiterung des Fünfrings zum Sechsring mit einer Erhöhung des Siedepunkts verbunden ist; eine Erscheinung, die man auch in anderen Körpergruppen beobachtet.

Die Stammkörper, die *Chromanone*, verhalten sich im allgemeinen wie das zuerst beschriebene 6-Methylderivat, d. h. wie gesättigte Ketone, und zeigen die üblichen Reaktionen dieser Körpergruppe. Doch weisen sie im einzelnen Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit auf. So liefern beispielsweise das 6-Methyl- und das 2,6-Dimethylchromanon binnen kürzester Frist ein *Semicarbazon*, während die gleiche Reaktion beim 3-Methyl- und 2,2-Dimethylderivat mehrere Stunden erfordert. Daß die Umsetzung durch ein der Carbonylgruppe benachbartes Methyl verzögert wird, entspricht zahlreichen ähnlichen Beobachtungen; bemerkenswerter ist, daß die gleiche Wirkung auch von einer entfernter stehenden *gem.* Dimethylgruppe ausgeübt werden kann.

Eine Aufsprengung des sauerstoffhaltigen Rings durch überschüssiges Semicarbazid oder p-Nitrophenyl-

Digitized by Google

hydrazin findet auch in der Hitze nicht statt; dadurch unterscheiden sich die Chromanone von den Cumaranonen, die zwar nicht ausnahmslos, aber doch in der Mehrzahl durch jene Reagenzien in Derivate monocyclischer Diketone



übergeführt werden.

Die *Bromierung* der Chromanone findet in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur glatt ohne wesentliche Nebenreaktionen statt; dabei werden so viele Bromatome aufgenommen, als Wasserstoffatome in α-Stellung zum Carbonyl vorhanden sind; das 3-Methylderivat liefert daher nur ein *Monobromderivat*, während aus den drei anderen Chromanonen *Biderivate* entstehen. Der äußere Verlauf der Bromierung ist bei den einzelnen Verbindungen verschieden. Vom 3,6-Dimethylchromanon wird das Brom vom ersten Tropfen an sofort aufgenommen unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff, während bei den anderen Chromanonen die Farbe des zutropfenden Broms zunächst bestehen bleibt, und erst nach einiger Zeit Gasentwicklung und Entfärbung beginnen. Besonders ausgeprägt ist dies beim 2,2,6-Trimethylchromanon, das mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff unter Umständen längere Zeit stehen kann, bis dann plötzlich die Reaktion einsetzt. Doch sei bemerkt, daß die Erscheinungen bei der Bromierung der einzelnen Chromanone nicht immer ganz dieselben waren, auch wenn man die gleiche Substanz unter gleichartigen Bedingungen mit Brom behandelte. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß die der Bromaufnahme vorhergehende Enolisierung der Ketone in ihrer Geschwindigkeit von Faktoren abhängt, die man nicht in der Hand hat.

Daß bei der Bromierung eines Ketons zunächst ein *Enolbromid* entsteht, läßt sich bei manchen dieser Chro-

Digitized by Google

manone deutlich wahrnehmen, denn man sieht in der Regel, wie jeder einfallende Bromtropfen die Abscheidung eines krystallinischen Körpers hervorruft, der dann mehr oder weniger rasch unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Lösung geht. Verhältnismäßig am beständigsten ist das Enolbromid, das aus dem *2,6-Dimethylchromanon* entsteht. Ein rasch abfiltriertes, mit Schwefelkohlenstoff gewaschenes und dann mehrfach zwischen Filtrierpapier abgepreßtes Präparat dieser Substanz schmolz gegen 50° unter stürmischer Gasentwicklung. Obwohl eine Brombestimmung sofort nach der Darstellung begonnen wurde, lieferte sie doch einen um mehrere Prozente zu niedrigen Wert, da bei der Wägung, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde, die Zersetzung schon zu weit vorgeschritten war.

Im übrigen zeigen die Chromanone keine Neigung zur *Enolisierung*; beispielsweise lassen sie sich nicht wie die Cumaranone durch Säurechloride oder -anhydride acylieren.

Die 3-Bromderivate der Chromanone werden durch Kochen mit Dimethyl- oder Diäthylanilin, wie bereits mehrfach erwähnt, in *Chromone* verwandelt, wenn in 2-Stellung noch Wasserstoff vorhanden ist. Da diese Reaktion ebenso wie die Bildung jener Bromverbindungen sehr glatt verläuft, so besitzt diese neue Darstellungsweise von Chromonen in den Fällen praktischen Wert, in denen sich die zugehörigen Chromanone aus Phenoläthern auf dem Wege über die halogenierten oder ungesättigten Ketone vorteilhaft gewinnen lassen.

Bei seinen eingehenden Untersuchungen über die Chromone hat Simonis[1]) u. a. auch festgestellt, daß diese Verbindungen im Gegensatz zu den Flavonen *Oxime* zu bilden vermögen, während ihre Überführung in *Phenylhydrazone* nur auf Umwegen möglich ist. Einige beiläufige Versuche, die wir nach dieser Richtung mit den

[1]) Ahrenssche Sammlung, Bd. 24, 340ff., 438ff. (1917).

Digitized by Google

von uns dargestellten Chromonen ausführten, haben in allen Punkten die Beobachtungen von Simonis bestätigt. Erstens gaben nämlich das *2,6-* und das *3,6-Dimethylchromon* wie andere im sauerstoffhaltigen Ring alkylierte Chromone ein *normales Oxim*; allerdings mit verschiedener Leichtigkeit, denn während das erste dieser beiden Ketone schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in sein Oxim überging, war von dem anderen nach 8stündigem Kochen erst ein verhältnismäßig geringer Teil umgesetzt. Wieder macht sich also der hemmende Einfluß des α-ständigen Methyls stark bemerkbar.

Im Gegensatz dazu verlief die Einwirkung des Hydroxylamins auf das *6-Methylchromon* verwickelter, denn neben einem schwerlöslichen Produkt, das bei 270° noch nicht geschmolzen war, entstand in der Hauptsache ein alkali- und säurelösliches *Oxaminooxim* vom Schmelzp. 143—144°, das beim Schmelzen in eine andere Substanz überging. Ähnliche Verhältnisse hat Simonis beim einfachsten Chromon festgestellt. Von einer näheren Untersuchung unserer Oxime haben wir mit Rücksicht auf die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten von Simonis Abstand genommen.

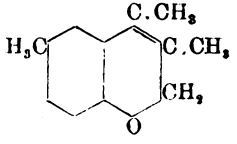
Mit *Semicarbazid* und *p-Nitrophenylhydrazin* reagierten unserere Chromone unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht.

Mit Magnesiumjodmethyl liefern die meisten der hier besprochenen Chromanone in normaler Weise tertiäre Alkohole, *4-Methylchromanole*, die gut krystallisierte Verbindungen sind. In der Regel verläuft die Umsetzung glatt und gibt mehr oder weniger gute Ausbeuten. Eine auffällige Ausnahme bildet jedoch das *2,2,6-Trimethylchromanon*. Beim Zufließen der ätherischen Lösung des Ketons zu der Grignardschen Lösung trat anscheinend in normaler Weise die Umsetzung ein, denn der Äther geriet ins Sieden und die Flüssigkeit nahm, wie bei den entsprechenden Versuchen mit anderen Chromanonen,

Digitized by Google

eine grünlichgelbe Farbe an. Als man aber das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufarbeitete, wurde das Trimethylchromanon unverändert zurückgewonnen. Auch als der Versuch mit allen möglichen Vorsichtsmaßregeln wiederholt wurde, war das Ergebnis das gleiche. Daß die β-ständige *gem.* Dimethylgruppe sich hier als ein so starkes Reaktionshindernis erweist, erscheint recht merkwürdig und verdient nähere Prüfung.

Durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd erhält man aus den Chromanolen in befriedigender Ausbeute *α-Chromene*, beispielsweise die Verbindung



Die von uns auf diesem Wege gewonnenen Substanzen ähneln in ihren Eigenschaften den von Houben[1]) beschriebenen Vertretern dieser Körperklasse, denn es sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch, die im Vakuum unzersetzt destillieren. Beim Aufbewahren verändern sich manche von ihnen rasch und färben sich dabei, wie bereits Houben erwähnt, meist rosenrot; andere sind haltbarer. Über das spektrochemische Verhalten dieser Verbindungen soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Experimenteller Teil.

I. 3,6-Dimethylchromanon.

1. Synthese aus p-Kresol und β-Bromisobuttersäurechlorid.

Käufliches Citraconsäureanhydrid verwandelte man in Citrabrombrenzweinsäure[2]) und weiter in Methacrylsäure[3]). An diese Säure lagerte man dann Bromwasser-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 494 (1904).
[2]) Fittig, diese Annalen **188**, 81 (1877).
[3]) Autenrieth, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1271 (1903).

Digitized by Google

stoff an[1]) und löste die zu einer festen, weißen Krystallmasse ertarrte rohe β-Bromisobuttersäure in der 5fachen Menge Thionylchlorid auf. Da in der Kälte keine merkliche Umsetzung eintrat, erhielt man das Gemisch in gelindem Sieden und destillierte darauf das unverbrauchte Thionylchlorid ab, wobei zum Schluß trockene Luft durchgeleitet wurde.

8 g des so erhaltenen rohen *β-Bromisobuttersäurechlorids*, das ein farbloses Öl darstellte, löste man zusammen mit 6 g p-Kresolmethyläther in 40 ccm trockenen Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 7 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zu. Die Reaktion setzte langsam ein und verlief stetig; nach etwa 2stündigem gelindem Sieden auf dem Wasserbad war die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendet. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein steinharter, bräunlichrot gefärbter Rückstand, der von Eis und Salzsäure nicht angegriffen wurde. Erst beim Erwärmen des Gemisches zerfloß die Masse zu einem Öl, das in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert wurde. Hierbei ging das Reaktionsprodukt unter 13 mm Druck bei 135—137° als gelb gefärbtes Öl über.

Der Siedepunkt der Substanz ließ darauf schließen, daß in ihr nicht das normalerweise zu erwartende Bromderivat, sondern das *β-Chlorisobutyro-p-kresol* vorlag, bei der Reaktion also Brom durch Chlor verdrängt worden war. Um dies festzustellen, ließ man zu einer abgewogenen Menge des Ketons in der 7fachen Menge Alkohol, die mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt war und auf dem Wasserbade erwärmt wurde, aus einer Bürette eine genau 20prozentige Lösung von chemisch reinem Natriumcarbonat zufließen, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte.

4,3522 g verbrauchten 5,4 ccm Sodalösung.
Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Cl$: 5,4 ccm. Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Br$: 4,5 ccm.

[1]) Fittig und Engelhorn, diese Annalen 200, 66 (1880).

Digitized by Google

Die Verbindung war also reines oder annähernd reines *Chlor*derivat.

Nach der Titration goß man das Gemisch in Wasser, fügte Kochsalz hinzu und schüttelte das Reaktionsprodukt mit Äther aus. Die über Chlorcalcium getrocknete Verbindung ging unter 17 mm Druck bei 146—151° über, die Hauptmenge bei 149°. Dieser Siedepunkt entspricht ungefähr dem des 3,6-Dimethylchromanons, der unter 18 mm Druck bei 145° gefunden wurde, doch konnte das farblose Öl, obwohl es vollkommen halogenfrei war, auch durch Impfen mit dem genannten Keton nicht zum Erstarren gebracht werden. Es wurde daher in sein *Semicarbazon* verwandelt, das bei 232° schmolz und mit einem Vergleichpräparat keine Schmelzpunkterniedrigung gab. Das aus dem Semicarbazon zurückgewonnene Keton erstarrte nunmehr leicht und krystallisierte in farblosen, glasglänzenden, derben Prismen, die in Aussehen und Schmelzp.: 34—35° mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat von *3,6-Dimethylchromanon* übereinstimmten, auch die Mischprobe aushielten.

2. Umwandlung in 3,6-Dimethylchromon.

Als man zu einer Lösung von Dimethylchromanon in Schwefelkohlenstoff Brom, das mit dem gleichen Mittel verdünnt war, langsam zutropfen ließ, wurde das Brom sofort entfärbt und Bromwasserstoff entwickelt. Nach Zusatz der äquimolekularen Menge Brom blieb dessen Farbe bestehen. Man saugte den Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck in einem Strom trockner Luft ab, verrieb den krystallinisch erstarrten Rückstand mit niedrig siedendem Petroläther und krystallisierte ihn aus dem gleichen Mittel um.

Das *3-Brom-3,6-dimethylchromanon* bildet weiße, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 70—71° und ist in allen gebräuchlichen Mitteln leicht löslich.

0,1185 g gaben 0,0878 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Br$	Gef.
Br	31,3	31,5

Digitized by Google

Zur Umwandlung in das *3,6-Dimethylchromon* kochte man 10 g des Bromderivats $^1/_2$ Stunde mit 50 g Dimethylanilin und versetzte nach dem Erkalten mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Das Chromon schied sich gleich in Krystallen ab, die erst mit Schwefelsäure, dann mit Wasser verrieben, darauf getrocknet und schließlich aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert wurden. Da der Körper dazu neigt, sich ölig abzuscheiden, empfiehlt es sich, beim Umkrystallisieren reichlich Lösungsmittel anzuwenden und durch Impfen und Kratzen die Krystallisation einzuleiten.

Weiße, glasglänzende Nädelchen. Schmelzp. 61—62°. Siedep.$_{760}$: 299—301°; Siedep.$_{15}$: 165—168°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

0,2219 g gaben 0,6164 CO_2 und 0,1175 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$	Gef.
C	75,8	75,8
H	5,8	5,9

3. Aufbau des 3,6-Dimethylchromons aus o-Propio-p-kresol.

Zu einem lauwarmen Gemisch von 2 g o-Propio-p-kresol (1 Molgew.) und 4,6 g Oxalsäurediäthylester ($3^1/_2$ Molgew.) gab man 0,46 g fein zerteiltes Natrium (2 Atomgew.), trug nach beendeter Reaktion die Masse in verdünnte Essigsäure ein und kochte das ausgeschiedene ölige Produkt mit konz. Salzsäure. Die *3,6-Dimethylchromon-2-carbonsäure* schied sich krystallinisch ab und wurde aus siedendem Methylalkohol in winzigen, schwach bräunlich gefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 234—236° erhalten.

Wegen der geringen Menge sah man von einer Analyse ab und erhitzte die Säure im Reagenzglas vorsichtig über freier Flamme zum Schmelzen, wobei sich lebhaft Kohlendioxyd entwickelte. Den Rückstand nahm man in Äther auf, schüttelte einmal mit Sodalösung durch und dunstete dann ein. Die hinterbliebenen Krystalle

Digitized by Google

schmolzen ohne weitere Reinigung bei 59—60° und erwiesen sich auch bei der Mischprobe als *3,6-Dimethylchromon.*

4. Abbau des 3,6-Dimethylchromons zu o-Propio-p-kresol.

0,5 g Dimethylchromon, das aus dem Chromanon gewonnen worden war, erhitzte man $^1/_2$ Stunde mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 15 ccm absoluten Alkohol zum Sieden. Darauf verdunstete man den Alkohol, nahm den Rückstand in wenig Wasser auf und säuerte mit verdünnter Essigsäure an. Nachdem das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen war, machte man die Lösung durch Ammoniak schwach alkalisch, dampfte auf dem Wasserbad fast zur Trockne ein und fügte einige Tropfen Silbernitrat hinzu. Eine weißliche Trübung, die sich bald schwarz färbte, zeigte die Anwesenheit von *Ameisensäure* an.

Um das durch Verdunsten des ätherischen Auszugs erhaltene Öl als *o-Propio-p-kresol* zu charakterisieren, kochte man es in alkalischer Lösung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin und behandelte eine Probe des reinen Ketons, die aus p-Kresol dargestellt worden war, in gleicher Weise. Bei beiden Versuchen schieden sich schon nach kurzer Zeit Krystalle ab, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllten. Beide Präparate schmolzen als Rohprodukte für sich und gemischt bei 188—189° und veränderten den Schmelzpunkt auch beim Umkrystallisieren aus Eisessig nicht.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* des *o-Propio-p-kresols* krystallisiert in schönen diamantglänzenden, orangeroten, derben Nadeln, die sich in Äther und Petroläther kaum lösen, dagegen aus Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig und Benzol umkrystallisiert werden können.

0,16795 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N_3$	Gef.
N	14,0	14,0

Digitized by Google

II. 6-Methylchromanon.

Umwandlung in 6-Methylchromon.

Die Darstellung des Methylchromanons und seines 3-Bromderivats geschah nach den früher[1]) gegebenen Vorschriften.

0,5 g Brommethylchromanon kochte man $^1/_2$ Stunde mit 2,5 g Dimethylanilin, goß die erkaltete Lösung in überschüssige Schwefelsäure, filtrierte die ausgeschiedenen Krystalle ab und reinigte sie nach dem Trocknen durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther. Der Körper bildete kleine, flache, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 88—89° und war demnach das gewünschte *6-Methylchromon.*

Zur Herstellung eines Vergleichpräparates kondensierte man in bekannter Weise 2 g o-Aceto-p-kresol (1 Molgew.) und 4,2 g Oxalsäurediäthylester ($3^1/_2$ Molgew.) mit 0,42 g Natrium (2 Atomgew.). Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure schied sich der *5-Methyl-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylester* krystallinisch ab. Aus wenig siedendem Alkohol wurde die Substanz auf Zusatz von Wasser in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln erhalten, die bei 78—79° schmolzen. In den meisten organischen Mitteln ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, schwer dagegen in Petroläther, auch in der Hitze.

0,1798 g gaben 0,4112 CO_2 und 0,0928 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_5$	Gef.
C	62,4	62,3
H	5,6	5,8

Ein zweiter Versuch mit den doppelten Mengen verlief ebenso glatt und lieferte 5 g Ester, der als Rohprodukt bei 76—77° schmolz, somit gleich weiter verarbeitet werden konnte. Dies geschah in der Weise, daß der Ester in lauwarmem Alkohol eben gelöst und dann mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht wurde, bis eine Probe auf Zu-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2585 (1914).

Digitized by Google

satz von Wasser in der Hitze klar blieb. Beim Erkalten fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, der z. T. in Soda löslich, z. T. unlöslich war. Das Lösliche schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 258° und war die bekannte *6-Methylchromon-2-carbonsäure*. Das Unlösliche erwies sich als der *Äthylester* dieser Säure, denn durch Kochen mit alkoholischer Lauge ließ sich die Substanz ebenfalls in die Säure überführen.

Beim Schmelzen der Säure trat eine lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd ein, die bei 265° beendet war. Der Rückstand ging bei 288—289° über und erstarrte sofort zu gelblich-weißen Krystallen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther schmolz die Verbindung für sich und gemischt mit dem früher erhaltenen Präparat von 6-Methylchromon bei 88—89°.

III. Propenyl-p-kresylketon, 2,6-Dimethylchromanon und 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon.

1. Synthese aus p-Kresol und Crotonylchlorid.

Das für die Synthesen erforderliche *Crotonylchlorid* wurde nach Henry[1]) aus Crotonsäure und Phosphortrichlorid dargestellt, da nach unseren Versuchen dieses Verfahren erheblich bessere Ausbeuten liefert als die Behandlung der Crotonsäure mit Thionylchlorid oder die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Natriumsalz. In der Regel wurden 50 g Säure (3 Molgew.) mit 53 g Phosphortrichlorid (2 Molgew.) $1^1/_2$—2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann goß man die dünnflüssige Schicht von der gallertartigen phosphorigen Säure ab und rektifizierte das Chlorid unter gewöhnlichem Druck. Bis 120° pflegte ein ziemlich reichlicher Vorlauf überzugehen, dann folgte die Hauptmenge zwischen 120—125°, davon das meiste bei 123—124°. Nachlauf war nicht vorhanden. Aus dem Vorlauf ließ sich durch erneute Rekti-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 915 (1909).

Digitized by Google

fikation noch eine beträchtliche Menge reinen Chlorids gewinnen. Die Gesamtausbeute war mindestens der Menge der angewandten Säure gleich.

Von den zahlreichen *Kondensationsversuchen* mit *Crotonylchlorid* und *p-Kresolmethyläther* mögen die folgenden als Beispiele dienen.

1. Zu einer Lösung von 23 g p-Kresolmethyläther (1 Molgew.) im 4fachen Volumen Schwefelkohlenstoff gab man erst 20 g Crotonylchlorid (1 Molgew.) und dann allmählich 26 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) hinzu, wobei jeder Zusatz sofort lebhaftes Aufsieden hervorrief. Man ließ das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, und gab darauf noch einmal die gleiche Menge Aluminiumchlorid hinzu. Das Ganze erhielt man mehrere Stunden auf dem Wasserbad in gelindem Sieden, bis nur noch wenig Chlorwasserstoff entwich, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzte den Rückstand noch 1 Stunde auf dem Wasserbad, um die Verseifung des Phenoläthers möglichst zu vervollständigen. Mit Eis und Salzsäure setzte sich das Reaktionsprodukt sofort unter starker Wärmeentwicklung um und verwandelte sich in ein dickflüssiges, braunes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Als man diese Lösung mit verdünnter Natronlauge durchschüttelte, schied sich in reichlicher Menge ein krystallinisches Produkt ab, das weder in den Äther, noch in die Lauge hineingehen wollte und daher abfiltriert wurde. Bei erneutem Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Lauge schied sich nichts Festes mehr ab, doch gab auch der sechste alkalische Auszug beim Ansäuern noch eine milchige Trübung. Von weiterem Ausschütteln wurde abgesehen.

Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung dampfte man ein und destillierte das zurückgebliebene Öl, obwohl es beim Reiben zum größten Teil erstarrte, der besseren Reinigung halber im Vakuum. Unter 18 mm Druck ging bei 150°

Digitized by Google

bis 152° ein gelb gefärbtes Öl über, das beim Erkalten eine gelbliche harte Krystallmasse wurde. Aus niedrig siedendem Petroläther ließ sich der Körper gut umkrystallisieren. Die Ausbeute betrug 8 g.

Analyse und Eigenschaften erwiesen den Körper als das *2,6-Dimethylchromanon.*

0,2081 g gaben 0,5704 CO_2 und 0,1324 H_2O.
17,890 mg gaben 49,385 CO_2 und 11,325 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.	
C	75,0	74,8	75,3
H	6,9	7,1	7,1

Die Verbindung ist in allen organischen Mitteln mit Ausnahme von Petroläther schon in der Kälte leicht löslich und läßt sich am besten aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisieren. Sie bildet derbe, farblose glasglänzende Prismen und schmilzt bei 54—55°. Für den Siedepunkt wurden folgende Werte beobachtet: 262—263° bei 760 mm, 162—163° bei 26 mm, 152—153° bei 20 mm, 138° bei 10,5 mm. Die letzte Beobachtung wurde an einem besonders reinen Präparat gemacht.

Um festzustellen, ob in dem Körper ein Chromanon oder Cumaranon vorlag, ließ man einmal die äquimolekulare Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, ein anderes Mal die 3fach molekularen Mengen dieser Agenzien in alkoholisch-wäßriger Lösung bei 40—50° auf ihn einwirken. Beide Versuche lieferten das gleiche normale *Monosemicarbazon*, das sich schon nach kurzer Zeit abschied und nach dem Auskochen mit Alkohol bei 203° schmolz.

Zu den Analysen dienten Präparate beider Darstellungen.

0,1850 g gaben 0,4201 CO_2 und 0,1025 H_2O.
0,1992 g „ 31,6 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.
0,1590 g „ 24,9 „ „ „ 17° „ 756 „ „
0,1652 g „ 26,6 „ „ „ 21° „ 756 „ „

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_2N_3$	Gef.		
C	61,8	61,9	—	—
H	6,5	6,2	—	—
N	18,0	—	17,8	18,0	18,1

Digitized by Google

Die Verbindung krystallisiert aus viel heißem Alkohol in kleinen, weißen, glasglänzenden Prismen. In heißem Eisessig und Methylalkohol ist sie leicht löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Beim Erwärmen mit Natronlauge und etwas Alkohol geht sie mit gelber Farbe in Lösung, fällt aber auf Zusatz von Wasser wieder aus. Von starker Salzsäure wird sie mit grünstichig gelber Farbe aufgenommen; bei gelindem Erwärmen trübt sich die Lösung unter Entfärbung, und das zurückgebildete Keton scheidet sich aus. Durch diese Reaktionen unterscheidet sich die Substanz von den Semicarbazonen, die aus dem *1-Äthyl-4-methylcumaranon* gewonnen werden können.

War dieses Keton als Nebenprodukt entstanden, so mußte es in den alkalischen Auszügen der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches enthalten sein und sich aus diesen durch Wasserdampf abtreiben lassen, da die Cumaranone nur sehr schwach sauren Charakter besitzen. Beim Durchleiten von Wasserdampf ging jedoch keine Spur eines Öles über; es war also kein Cumaranon entstanden.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich in geringer Menge ein Öl ab, das in ätherischer Lösung getrocknet und dann im Vakuum destilliert wurde, wobei es unter 20 mm Druck zwischen 100° und 105° überging. Schon der niedrige Siedepunkt deutete darauf hin, daß die Substanz nichts anderes als *p-Kresol* war, was durch Überführung in Dibrom-p-kresol bestätigt wurde.

Es blieb noch die Untersuchung des Körpers übrig, der sich bei dem ersten Durchschütteln der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes fest abgeschieden hatte. Da er sich als ein Natriumsalz erwies, schüttelte man ihn mit verdünnter Salzsäure durch, nahm das in Freiheit gesetzte Phenol in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum. Unter 16 mm Druck ging die Verbindung bei 155—156° über und erstarrte rasch zu Krystallen, die bei 53—54° schmolzen und in wäßriger oder alko-

Digitized by Google

holischer Lösung durch Eisenchlorid tief blau gefärbt wurden. Die Vermutung, daß demnach in dem Körper, von dem 6,3 g erhalten wurden, das *3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon* vorliege, wurde durch unmittelbaren Vergleich mit einem vorhandenen Präparat bestätigt.

2. Bei zwei anderen Versuchen arbeitete man in gleicher Weise, gab jedoch zu dem Gemisch von Kresolmethyläther und Crotonylchlorid nur *ein* Molgewicht Aluminiumchlorid und führte die Kondensation bei Zimmertemperatur durch. Der bei diesen Versuchen gewonnene alkaliunlösliche Teil der Reaktionsprodukte stellte ein Öl dar, das bei der üblichen Behandlung mit Semicarbazid ein Gemisch zweier Semicarbazone lieferte, die durch ihr verschiedenes Verhalten gegen verdünnte Salzsäure voneinander getrennt werden konnten. Die in der Säure unlösliche Substanz erwies sich als das oben besprochene *Semicarbazon des 2,6-Dimethylchromanons*, während der säurelösliche Körper als eine Verbindung erkannt wurde, die durch *Anlagerung von 1 Molekül Semicarbazid an das Semicarbazon des Methyläthers vom Propenyl-p-kresylketon* entstanden war. Der Körper wird an anderer Stelle beschrieben werden.

3. 18 g p-Kresolmethyläther und 15,3 g Crotonylchlorid in Schwefelkohlenstoff wurden mit $2 \times 19{,}6$ g Aluminiumchlorid wie beim ersten Versuch behandelt, doch wurde nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung der Schwefelkohlenstoff nicht abdestilliert, sondern abgegossen, um Überhitzung und dadurch etwa zu befürchtenden vorzeitigen Ringschluß zu vermeiden. Nach Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung durch Eis und konz. Salzsäure schied sich das Reaktionsprodukt bereits teilweise in gelben Nadeln ab, z. T. blieb es ölig. Man nahm in Äther auf, schüttelte mehrfach mit Wasser, *nicht* mit Natronlauge, durch und verdampfte nach dem Trocknen über Natriumsulfat den Äther. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl, begann bald zu krystallisieren. Nachdem durch starke Abkühlung die Krystallisation

Digitized by Google

möglichst gefördert worden war, verrieb man die Masse mit eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte dann die Substanz, die das erwartete ungesättigte Keton darstellte, aus Ligroin um. Die Ausbeute an dem mit Alkohol gewaschenen Rohprodukt betrug 13,5 g. Für die weitere Verarbeitung sind derartige Präparate genügend rein.

Ob in der Mutterlauge Dimethyloxyhydrindon enthalten war, wurde nicht untersucht.

Aus Petroläther krystallisiert das *o-Crotonyl-p-kresol* oder *o-Propenyl-p-kresylketon* in goldgelben, durchsichtigen glasglänzenden Prismen und Tafeln: aus Methylalkohol in feinen, schwefelgelben, seidenglänzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, mäßig in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Ligroin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 65—66°.

0,2009 g gaben 0,5531 CO_2 und 0,1234 g H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
C	75,0	75,1
H	6,9	6,9

Beim Verreiben mit Natronlauge tritt zuerst eine lebhafte Gelbfärbung auf, die aber rasch verblaßt, und nach kurzer Zeit erstarren die farblos gewordenen Öltröpfchen, die sich erst ausscheiden, zu Krystallen von 2,6-Dimethylchromanon.

Unter gewöhnlichem Druck siedet das ungesättigte Keton bei 277—278° und lagert sich dabei gleichfalls in das Chromanonderivat um, das sich in der Vorlage als harte Krystallmasse kondensiert.

Unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche, ein *Oxim* oder ein *p-Nitrophenylhydrazon* des Körpers darzustellen, lieferten nur schmierige Produkte. Auch die Einwirkuug von Semicarbazid auf das Keton verlief weniger glatt als bei ähnlichen Substanzen, doch gelang es, ein *Anlagerungsprodukt von einem Molekül Semicarbazid* und ein *Semicarbazido-Semicarbazon* zu gewinnen, beide allerdings nur in nicht ganz reinem Zustand. Diese beiden Verbindungen sollen an anderer Stelle be-

Digitized by Google

schrieben werden; desgleichen das *Pyrazolinderivat*, das aus Crotonylkresol und Phenylhydrazin entsteht.

2. Umlagerung des p-Kresolcrotonsäureesters in 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon.

Die bekannte Methode zur Darstellung von Phenolestern: Erwärmen äquimolekularer Mengen von Phenol und Säure mit $^1/_3$ Molgewicht Phosphoroxychlorid auf etwa 80°, lieferte ein sehr unscharf siedendes Produkt. Als man aber p-Kresol (1 Molgew.) mit Crotonylchlorid ($1^1/_{10}$ Molgew.) unter Rückfluß auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung kochte und darauf das Ganze im Vakuum rektifizierte, ging unter 27 mm Druck fast alles bei 153—155° über.

Der *p-Kresolcrotonsäureester* ist ein farbloses Öl von angenehmem Geruch. $d_4^{20} = 1{,}059$. $n_D^{20} = 1{,}5138$.

Zur Umlagerung erhitzte man den Ester mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid im Ölbad allmählich auf 120° und hielt das Gemisch auf dieser Temperatur, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis und konz. Salzsäure versetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das weder durch starke Abkühlung, noch durch Verreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln fest zu bekommen war. Als man es aber mit Natronlauge behandelte, erstarrte das Ganze zu einem Krystallbrei, der aus einem schwer löslichen Natriumsalz bestand. Aus dem Salz wurde das Phenol durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat bildete sich eine Emulsion, die allmählich krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt 53—54° und die Blaufärbung mit Eisenchlorid zeigten an, daß der Körper das *3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon* war, was überdies durch Vergleich mit einem Präparat dieser Substanz bestätigt wurde.

Digitized by Google

3. Synthese des 2,6-Dimethylchromanons aus p-Kresol und β-Chlorbuttersäurechlorid.

Aus 50 g Crotonsäure und 100 ccm einer bei −10° gesättigten Salzsäure erhielt man nach dem von Cloves[1]) angegebenen Verfahren 45 g *β-Chlorbuttersäure*, die unter 20 mm Druck bei 110—113° als wasserhelle Flüssigkeit überdestillierte. Die Angabe von Cloves: Siedep.$_{12}$ = 98,5—99,5, stimmt damit genügend überein.

$d_4^{20,2} = 1{,}1861$; daraus $d_4^{19,85} = 1{,}1865$. — $d_4^{20} = 1{,}186$. — $n_\alpha = 1{,}43992$, $n_D = 1{,}44213$, $n_\beta = 1{,}44828$, $n_\gamma = 1{,}45327$ bei 19,85°. — $n_D^{20} = 1{,}4421$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_7O'O''Cl$ (122,51)	26,94	27,07	0,43	0,69
Gef.	27,21	27,33	0,45	0,71
EM	+ 0,27	+ 0,26	+ 0,02	+ 0,02
EΣ	+ 0,22	+ 0,21	+ 5%	+ 3%

Beim Erwärmen der Säure mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad entstand eine feste, rötlich gefärbte Masse, die sich nicht weiter verarbeiten ließ. Dagegen wurde das Chlorid ohne Schwierigkeit durch Digestion der Säure mit der 5fachen Menge Thionylchlorid gewonnen. Die Ausbeute betrug 12,7 g aus 15 g Säure.

Das *β-Chlorbuttersäurechlorid* ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Öl, das unter 21 mm Druck bei 51—53° siedet.

0,2122 g gaben 0,4298 AgCl.

	Ber. für $C_4H_6OCl_2$	Gef.
Cl	50,3	50,1

Die physikalischen Konstanten wurden an zwei verschiedenen Präparaten bestimmt.

I. $d_4^{20,25} = 1{,}2163$; daraus $d_4^{20,05} = 1{,}2165$. — $d_4^{20} = 1{,}217$. — $n_\alpha = 1{,}44833$, $n_D = 1{,}45085$, $n_\beta = 1{,}45774$, $n_\gamma = 1{,}46341$ bei 20,05°. — $n_D^{20} = 1{,}4511$.

II. $d_4^{21,0} = 1{,}2192$; daraus $d_4^{20,9} = 1{,}2193$. — $d_4^{20} = 1{,}220$. — $n_\alpha = 1{,}44810$, $n_D = 1{,}45051$, $n_\beta = 1{,}45725$, $n_\gamma = 1{,}46287$ bei 20,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4509$.

[1]) Diese Annalen **319**, 359 (1901).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_6O''ClCl^{Ac}$ (140,96)	30,63	30,79	0,53	0,85
Gef. I	31,04	31,19	0,56	0,90
Gef. II	30,96	31,10	0,54	0,87
EM (Mittel)	+0,37	+0,36	+0,02	+0,04
E Σ „	+0,26	+0,25	+4%	+4%

11 g p-Kresolmethyläther (1 Molgew.) und 12,7 g β-Chlorbuttersäurechlorid (1 Molgew.) in etwa 60 ccm Schwefelkohlenstoff wurden allmählich mit 12,5 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) versetzt. Nach normal verlaufener Reaktion erwärmte man das Gemisch auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung beendet war, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab, versetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete es über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging der Rückstand unter 20 mm Druck bei 167—174° über, davon die Hauptmenge bei 167—170°.

Der starke Chlorgehalt des Körpers und sein sonstiges Verhalten zeigten an, daß in ihm das *β-Chlorbutyro-p-kresol* vorlag, Ringschluß bei der Reaktion also noch nicht stattgefunden hatte.

Ohne weitere Reinigung löste man nunmehr die Substanz in heißem Alkohol auf und fügte auf dem Wasserbad so lange verdünnte Sodalösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte. Man goß darauf in Wasser, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und rektifizierte es nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum. Unter 18 mm Druck ging ein Vorlauf bis 158° über, dann folgte der Hauptlauf von 159—167°, davon der größte Teil bei 161—165°. Beide Fraktionen waren halogenfrei. Der Vorlauf erstarrte beim Impfen mit *2,6-Dimethylchromanon*, bestand also aus dieser Substanz. Da beim Hauptlauf ein Impfversuch erfolglos war, wurde dieser Teil nochmals rektifiziert. Aufgefangen wurden unter 24 mm Druck eine Fraktion von 168° bis

Digitized by Google

174° und eine von 174—177°. Erstere begann beim Impfen mit dem Chromanon fest zu werden und war über Nacht zum größten Teil zu Krystallen erstarrt, die aus dem Dimethylchromanon bestanden. Der höher siedende Anteil war dagegen auch jetzt noch flüssig und erwies sich bei der Permanganatprobe als ungesättigt. Neben dem Ringschluß zum Chromanonderivat war mithin in einem Teil des Materials Salzsäure in der Seitenkette abgespaltet worden; das Nebenprodukt bestand daher vermutlich aus dem *Methyläther des Crotonylkresols.*

3. Umwandlung des 2,6-Dimethylchromanons in 2,6-Dimethylchromon.

Die *Bromierung* des 2,6-Dimethylchromanons wurde in derselben Weise durchgeführt wie beim isomeren 3,6-Derivat.

Das *3-Brom-2,6-dimethylchromanon* krystallisiert aus niedrigsiedendem Petroläther in glasglänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzp. 104—105°. In den meisten organischen Mitteln löst sich die Substanz schon in der Kälte leicht, in Petroläther jedoch erst in der Wärme.

0,1520 g gaben 0,1129 g AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Br$	Gef.
Br	31,4	31,6

Zur Abspaltung von Bromwasserstoff kochte man das Bromderivat (8 g) mit Dimethylanilin (40 g) $^1/_2$ Stunde am Steigrohr und ließ dann erkalten. Beim Ansäuern schied sich das *2,6-Dimethylchromon* in Krystallen ab, die nach dem Waschen mit Schwefelsäure und Wasser aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert wurden.

Der Körper bildet glasglänzende, derbe Nadeln, schmilzt bei 102—103° und besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Bromderivat.

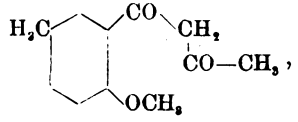
0,17735 g gaben 0,4927 CO_2 und 0,09355 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O$	Gef.
C	75,8	75,8
H	5,8	5,9

Digitized by Google

4. Aufbau des 2,6-Dimethylchromanons aus o-Aceto-p-kresol.

Aus 5,5 g o-Aceto-p-kresolmethyläther (1 Molgew.), 7,4 g Essigsäureäthylester ($2^1/_2$ Molgew.) und 0,8 g granuliertem Natrium (1 Atomgew.) erhielt man in Befolgung der Vorschrift, die Bloch und v. Kostanecki[1]) für die Synthese des β-Methyl-3-oxychromons gegeben haben, ein zähflüssiges Öl, das zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Unter 15 mm Druck ging das *5-Methyl-2-methoxybenzoylaceton,*



ohne Vor- oder Nachlauf bei 182—183° als klares, gelbes Öl über.

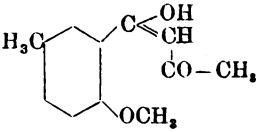
0,2112 g gaben 0,5411 CO_2 und 0,1295 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gef.
C	69,9	69.9
H	6,8	6,9

$d_4^{17,9} = 1{,}1196$. — $d_4^{20} = 1{,}118$. — $n_\alpha = 1{,}57582$, $n_D = 1{,}58562$. $n_\beta = 1{,}61562$ bei 17,9°. — $n_D^{20} = 1{,}5847$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für	$C_{12}H_{14}O{\cdot}O_2{''}$ (206,11)	55,32	55,68	1,16
	$C_{12}H_{14}O{\cdot}O{\cdot}O{''}$ (206,11)	56,34	56.72	1,24
	Gef.	60,90	61,75	3,40
	E M für Diketon	+5,58	+6,07	+2,24
	„ „ Ketoenol	+4,56	+5,03	+2,16
	E Σ „ Diketon	+2,71	+2,95	+193 %
	„ „ Ketoenol	+2,21	+2,44	+174 %

Die hohen Exaltationen beweisen, daß die Substanz zum größten Teil aus dem Ketoenol,



besteht; jedoch enthält sie daneben auch Diketon, wie ein Vergleich mit den spektrochemischen Konstanten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 472 (1900).

Digitized by Google

des Benzoylacetons und seiner Derivate erkennen läßt. Näheres soll darüber in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

Um den Ringschluß herbeizuführen, kochte man die Verbindung 3 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure, trug darauf den Kolbeninhalt in eine Lösung von Natriumsulfit ein und behandelte das ausgeschiedene feste Produkt mit sehr verdünntem heißen Alkohol, wobei ein unlöslicher Rückstand blieb. Aus dem Filtrat fielen beim Erkalten Krystalle aus, die man mit warmer verdünnter Natronlauge und Wasser wusch und nach dem Trocknen aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisierte. Durch ihren Schmelzpunkt, 102—103°, sowie durch die Mischprobe erwies sich die Substanz als identisch mit dem auf dem ersten Weg dargestellten *2,6-Dimethylchromon.*

IV. o-Isobutenyl-p-kresylketon, 2,2,4-Trimethylchromanon und 3,3,4-Trimethyl-7-oxyhydrindon.

1. Synthese aus p-Kresolmethyläther und β,β-Dimethylacrylsäurechlorid.

Die erforderliche *β,β-Dimethylacrylsäure* wurde nach Barbier und Léser[1]) aus Mesityloxyd und Natriumhypochlorit gewonnen. Das *Chlorid* stellten wir, wie das Crotonylchlorid, durch Erwärmen von 3 Molgew. Säure mit 2 Molgew. Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade und nachfolgende Rektifikation unter gewöhnlichem Druck dar. Die Ausbeute betrug 12 g aus 15 g Säure. Die Siedepunkte der einzelnen Präparate wichen etwas voneinander ab; beispielsweise siedete das eine bei 142° bis 146°, ein anderes bei 144—148°. Staudinger und Ott[2]), die das Chlorid aus der Säure und Thionylchlorid bereiteten, geben 145—150° als Siedepunkt an.

Von den verschiedenen Kondensationsversuchen führen wir die folgenden drei als Beispiele an.

[1]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 815 (1915).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1636 (1911).

Digitized by Google

1. Zu einer Lösung von 10,8 g p-Kresolmethyläther (1 Molgew.) in etwa dem 4fachen Volumen Schwefelkohlenstoff fügte man 10,5 g Dimethylacrylsäurechlorid (1 Molgew.) hinzu und darauf allmählich unter Umschütteln 11,8 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.). Zuerst wirkte dieses nicht sichtbar ein, dann aber rief jeder Zusatz stürmisches Aufsieden hervor. Man erwärmte alsdann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzte den Rückstand 1 Stunde auf dem Wasserbad. Um das harte Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure zersetzen zu können, mußte man gelinde erwärmen. Dann nahm man das entstandene Öl in Äther auf, schüttelte die Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge durch, wusch mit Wasser nach und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers ging das hinterbliebene Öl unter 17 mm Druck bei 164—169° über; bei einer zweiten Destillation unter 15 mm Druck bei 160—165°, davon der größte Teil bei 163—165°. Die Ausbeute betrug 7 g.

Zur weiteren Verarbeitung setzte man das erhaltene gelbe Öl mit je 2 Molgew. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung an. Über Nacht hatte sich nichts ausgeschieden; als man aber verdünnte Natronlauge zutropfen ließ, fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, der zunächst auf Ton abgepreßt und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper erwies sich als das *Semicarbazon* des *2,2,6-Trimethylchromanons.*

0,20925 g gaben 30,75 ccm Stickgas bei 14° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_2N_3$	Gef.
N	17,0	17,2

Die Substanz bildet feine, sternförmig verwachsene, weiße Nädelchen und schmilzt, wenn man mäßig rasch erhitzt, bei 199—200°. Bei raschem Erhitzen wird der Schmelzpunkt ein paar Grade höher gefunden.

Das alkalische Filtrat von diesem Semicarbazon

Digitized by Google

stumpfte man annähernd mit Salzsäure ab und säuerte es dann unter Eiskühlung und Umrühren allmählich mit verdünnter Essigsäure an. Es schied sich ein anfangs öliges Produkt aus, das bald erstarrte und nach dem Abpressen auf Ton erst aus Methylalkohol und dann aus Essigester umkrystallisiert wurde. So erhielt man den Körper in Form von seideglänzenden Nädelchen, die bei 148—149° schmolzen.

Die Verbindung, die sich auch in Säuren löst, ist das durch Anlagerung von 1 Molekül Semicarbazid an das Isobutenylkresylketon entstandene *β-Semicarbazido-o-isovalero-p-kresol.* Die Daten der Analysen dieses Körpers werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

2. 12 g p-Kresolmethyläther (1 Molgew.) und 11,7 g β,β-Dimethylacrylsäurechlorid (1 Molgew.) wurden zuerst mit 13,15 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) und nach beendeter Hauptreaktion nochmals mit derselben Menge Chlorid versetzt. Der diesmal schließlich erhaltene Rückstand zersetzte sich im Gegensatz zu dem des ersten Versuchs mit Eis und Salzsäure stürmisch. Die ätherische Lösung des Reaktionsprodukts wurde nicht mit Natronlauge durchgeschüttelt, sondern nur über Natriumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Nach kurzer Zeit begann das zurückgebliebene dunkelbraune Öl zu erstarren und verwandelte sich in eine Krystallmasse, der nur geringe Mengen von Öl anhafteten. Man verrieb die Substanz mit wenig eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte sie dann aus niedrigsiedendem Petroläther um. Der Körper stellte sich bei der näheren Untersuchung (siehe unten) als das *o-Isobutenyl-p-kresylketon* heraus.

3. Verarbeitet wurden 32,9 g p-Kresolmethyläther, 32 g Dimethylacrylsäurechlorid und 72 g Aluminiumchlorid. Die Zersetzung der entstandenen Aluminiumdoppelverbindung mit Eis und Wasser verlief wie beim zweiten Versuch stürmisch. Das Rohprodukt der Reaktion, das mit Alkali nicht in Berührung gekommen war,

Digitized by Google

erstarrte wieder zum größten Teil, doch nicht so vollständig wie beim zweiten Versuch.

Um festzustellen, ob etwa neben dem monocyclischen ungesättigten Keton trotz der Abwesenheit von Alkali Trimethylchromanon entstanden sei, setzte man 2 g des ölig gebliebenen Teils des Rohprodukts mit der doppelt molekularen Menge Semicarbazid in der gebräuchlichen Weise an und ließ das Gemisch mehrere Tage bei gelinder Wärme stehen. Auf Zusatz von Natronlauge und Wasser schied sich ein klebriger Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Alkohol zwischen 250° und 260° schmolz und wahrscheinlich unreines Hydrazodicarbonamid war. Das alkalische Filtrat ließ bei starkem Verdünnen mit Wasser ein schmieriges Produkt ausfallen, das auf Zusatz von Lauge sich bis auf wenige Flocken wieder löste, also vermutlich der Hauptsache nach aus dem Anlagerungsprodukt des Isobutenyl-p-kresylketons bestand. Das Semicarbazon des Trimethylchromanons konnte nicht nachgewiesen werden; das bicyclische Keton hatte sich also offenbar nicht gebildet.

Um die Natur des ölig gebliebenen Anteils vom Rohprodukt der Reaktion festzustellen, destillierte man dessen Hauptmenge zunächst im Vakuum, wobei unter 13 mm Druck ein Vorlauf von 75—150° überging, dem der Hauptlauf von 152—155° folgte. Beide Fraktionen waren stark rot gefärbt. Im Siedekolben hinterblieb ein dunkles, übelriechendes Harz, das stark schäumte, aber auch bei höherer Temperatur nicht überging.

Man schüttelte nun den Vor- und Hauptlauf des Destillats vereint ungefähr $^1/_2$ Stunde mit 30 prozentiger Natronlauge durch, um etwa entstandene alkalilösliche Nebenprodukte auszuziehen. Gleichzeitig wurde dadurch alles noch in dem Öl enthaltene ungesättigte Keton in Trimethylchromanon übergeführt. Auf Zusatz von Äther schied sich eine feste weiße Masse ab, die abfiltriert und für sich untersucht wurde. Die ätherische Schicht wurde mehrfach mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt,

Digitized by Google

dann getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging ein Vorlauf von 100—145° über; die Hauptmenge destillierte bei 146—149°. Da beide Fraktionen noch stark gelb gefärbt waren, reinigte man sie über das Semicarbazon. Nach 3 tägigem Stehen schien die Umsetzung vollendet zu sein. Aus beiden Fraktionen wurde das bei 199° bis 200° schmelzende Semicarbazon des Trimethylchromanons sofort in reinem Zustand erhalten.

Halbstündiges Kochen mit mäßig konzentrierter Salzsäure (1:1) setzte aus dem Semicarbazon das Keton in Freiheit, das in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vakuum rektifiziert wurde. Ohne Vor- und Nachlauf ging das nunmehr völlig reine *2,2,6-Trimethylchromanon* unter 28—29 mm Druck bei 161—162° über.

0,1370 g gaben 0,3712 CO_2 und 0,0936 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gef.
C	75,8	75,6
H	7,4	7,6

Der Körper ist ein ganz schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem Geruch. Unter 20 mm Druck siedet er bei 152—153°. Seine sonstigen physikalischen Konstanten sind bereits in anderem Zusammenhang mitgeteilt worden.[1])

Die oben erwähnte in Äther unlösliche Substanz war ein Natriumsalz. Man löste es in warmem Wasser auf und fügte Salzsäure hinzu: es entstand eine milchige Emulsion, die sich rasch in glänzende Kryställchen verwandelte. Aus niedrigsiedendem Petroläther wurde der Körper in kleinen, derben, weißen Prismen gewonnen. Die Ausbeute war sehr gering.

Der Körper, der bei 67—68° schmilzt, gibt beim Verreiben mit 8 prozentiger Natronlauge einen Brei des schwer löslichen Salzes, das sich beim Verdünnen mit Wasser mit grünstichig gelber Farbe auflöst. Die wäß-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 128 (1919).

Digitized by Google

rige oder alkoholische Lösung der Verbindung wird durch Eisenchlorid rein blau gefärbt. Das sind Eigenschaften, wie man sie auch bei anderen o-Oxyhydrindonen findet; es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die Substanz das *3,3,4-Trimethyl-7-oxyhydrindon* darstellt.

20,910 mg gaben 58,025 CO_2 und 14,180 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_2$	Gef.
C	75,8	75,7
H	7,4	7,6

Das *Semicarbazon* des Körpers scheidet sich im Laufe einiger Stunden aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung der Komponenten aus und ist ohne weiteres rein. Aus Alkohol krystallisiert es in winzigen, haarfeinen Nädelchen. Langsam erhitzt schmilzt es bei 201—202° zu einer gelben Schmelze zusammen; gegen 200° färbt es sich bereits deutlich gelb. Auch beim Liegen am Licht nimmt es bald eine licht grünstichig gelbe Färbung an. In Eisessig ist die Substanz schon in der Kälte löslich, von Methyl- und Äthylalkohol wird sie erst in der Hitze reichlich aufgenommen.

0,1404 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 21° u. 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_2N_3$	Gef.
N	17,0	17,1

2. Isobutenyl-p-kresylketon und Derivate.

Das *Isobutenyl-p-kresylketon* krystallisiert in glänzenden, schwefelgelben Prismen und langen Nadeln und läßt sich am besten aus niedrig siedendem Petroläther oder verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren. In den übrigen gebräuchlichen organischen Mitteln ist es zu leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 50—50,5°; der Siedepunkt unter 15 mm Druck bei 159—160°

0,1742 g gaben 0,4830 CO_2 und 0,1181 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_2$	Gef.
C	75,8	75,6
H	7,4	7,6

Da es interessant war, die spektrochemischen Konstanten einer derartigen Verbindung kennen zu lernen,

Digitized by Google

wurde sie auch nach dieser Richtung hin untersucht, doch mußte auf die Bestimmung der Dispersion verzichtet werden, da die orangegelbe Farbe der Schmelze die Messung der H_β- und H_γ-Linie unmöglich machte.

$d_4^{53,8} = 1{,}0376$. — $n_\alpha = 1{,}56280$, $n_D = 1{,}57187$ bei 53,8°.

	M_α	M_D
Ber. für $C_{12}H_{14}O'O''$ (190,11)	54,70	55,08
Gef.	59,49	60,27
E M	+4,79	+5,19
E Σ	+2,52	+2,73

Die sehr hohe Exaltation des Brechungsvermögens stimmt gut zu der Konstitution des Körpers. Schon die hydroxylfreien ungesättigten Ketone vom Typus C_6H_5—CO—CH=CH—R haben nämlich ein stark erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, das durch den Zutritt der Hydroxylgruppe nach bekannten Regelmäßigkeiten eine weitere kräftige Steigerung erfahren muß.

Umlagerung. Verreibt man das ungesättigte Keton mit verdünnter *Natronlauge*, so geht es mit tiefgelber Farbe in die Lauge hinein, doch pflegt die Färbung schon vor vollständiger Lösung zu verblassen und nach kurzer Zeit ist alles in ein farbloses, alkaliunlösliches Öl, das *2,2,6-Trimethylchromanon*, verwandelt. Ähnlich kann man den Verlauf der Umlagerung in Lösungen, die mit *Alkalien* versetzt sind, an dem Verblassen der ursprünglichen Farbe verfolgen und auf diese Weise feststellen, daß die einzelnen Basen je nach ihrer Stärke verschieden kräftig umlagernd wirken. Die Identität des Umlagerungsproduktes wurde bei all diesen und den weiter zu besprechenden Umlagerungsversuchen durch Überführung in dessen bei 199—200° schmelzendes Semicarbazon bewiesen. Dabei ist zu beachten, daß die Abscheidung dieses Produktes aus den in der gebräuchlichen Weise angesetzten Reaktionsgemischen erst nach etwa 8 Stunden zu beginnen pflegt, dann aber rasch zunimmt.

Als man 2 g Keton in 10 ccm einer Lösung von 3 g *Natrium* in 50 ccm *Methylalkohol* auflöste, behielt die

Digitized by Google

Flüssigkeit bei mehrtägigem Stehen ihre tief gelbrote Farbe bei. Trotzdem war wiederum Umlagerung eingetreten, denn das beim Eingießen in überschüssige verdünnte Essigsäure abgeschiedene Öl erwies sich als Trimethylchromanon.

Eine Lösung von 1 g Keton in 10 ccm absoluten Alkohol, die mit 4 Tropfen konz. *Salzsäure* versetzt worden war, ließ man einige Stunden unter Rückfluß sieden. Bei der Aufarbeitung ergab sich, daß alles in das Chromanon verwandelt worden war. Dagegen war eine Probe des Ketons, die in einer Mischung von Alkohol und verdünnter *Schwefelsäure* einige Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte, unverändert geblieben, lagerte sich aber gleichfalls rasch um, als man die Lösung kochte.

Erhitzt man das Isobutenyl-p-kresylketon zum *Sieden*, so geht bei 277—278° ein Öl über, das sich schon durch seine blaß gelbliche Farbe deutlich von dem ursprünglichen, in geschmolzenem Zustand orangefarbigen Körper unterscheidet und reines Trimethylchromanon darstellt.

Dieses bicyclische Keton wurde auch erhalten, als man das ungesättigte Isomere mehrere Stunden mit *Diäthylanilin* kochte und darauf das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf überdestillierte. Als dagegen das ungesättigte Keton etwa 10 Stunden mit *Pyridin* gekocht worden war, wurde es unverändert zurückgewonnen.

Reduktion. In eine methylalkoholische Lösung von 0,5 g Isobutenylkresylketon, die mit 0,1 g kolloidalem Palladium versetzt war, leitete man unter dauerndem Schütteln Wasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit war die Reaktion beendet. Man filtrierte nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure vom Palladium ab, dunstete das Filtrat ein und setzte das hinterbliebene farblose Öl mit Semicarbazid an. Über Nacht schieden sich kleine, drusenförmig verwachsene Krystalle aus, die ohne weitere Reinigung bei 204° schmolzen und auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem Semicarbazon des *o-Isovalero-p-*

Digitized by Google

kresols übereinstimmten. Unmittelbarer Vergleich und Mischprobe bestätigten die Identität.

o-[β-Chlorisovalero]-p-kresol. Unter guter Kühlung leitete man in eine Lösung von 2 g des ungesättigten Ketons in 10 ccm Eisessig bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein und ließ das Gemisch darauf verschlossen 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen. Auf Zusatz von Eis schied sich ein schwach gefärbter fester Körper ab, der aus Methylalkohol in rein weißen, derben Prismen krystallisierte.

Das *β-Chlorisovalero-p-kresol* schmilzt bei 53—55° und ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln im allgemeinen leicht löslich.

0,1543 g gaben 0,0977 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_2Cl$	Gef.
Cl	15,7	15,7

Als eine Probe dieses Körpers mit Natronlauge verrieben wurde, ging die Substanz zunächst mit tief gelber Farbe in Lösung, doch schied sich alsbald ein farbloses Öl ab, das mit Hilfe seines Semicarbazons als *2,2,6-Trimethylchromanon* erkannt wurde.

o-[α,β-Dibromisovalero]-p-kresol. Zu einer Lösung des Isobutenyl-p-kresylketons in trocknem Schwefelkohlenstoff ließ man unter guter Kühlung das äquimolekulare Gewicht Brom im gleichen Mittel zutropfen. Die berechnete Menge wurde sofort ohne eine Spur von Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb eine Krystallmasse zurück, die man erst mit Methylalkohol verrieb und dann aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisierte.

Das *Dibromid* bildet feine, schwach gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 70—71° und ist in den meisten organischen Mitteln in der Kälte leicht löslich.

0,1891 g gaben 0,2036 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2Br_2$	Gef.
Br	45,7	45,8

Digitized by Google

Beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge ging die Substanz, wie das oben beschriebene Monochlorderivat, für einen Augenblick mit gelber Farbe in Lösung; fast gleichzeitig schied sich aber ein Öl ab, das bald zum größten Teil erstarrte. Einen schmierig bleibenden Rückstand verrieb man mit Methylalkohol, fügte etwas Alkali hinzu und ließ einige Zeit stehen. Dabei erstarrte auch dieser Teil und konnte zusammen mit dem ersten Produkt zunächst aus Petroläther, darauf aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Der Schmelzp. 75—76° und die Mischprobe zeigten an, daß der Körper identisch mit dem durch Bromierung des *2,2,6-Trimethylchromanons* gewonnenen *3-Bromderivat* (vgl. unten) war.

V. Chromanone, Chromone, Chromanole und Chromene.

1. Derivate des 6-Methylchromanons.

Eine Anzahl charakteristischer Verbindungen dieses Ketons ist bereits früher[1]) beschrieben worden. Nachzutragen ist das *3,3-Dibromderivat.* Zu seiner Darstellung läßt man eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff — im Raumverhältnis 1:4 — langsam zu dem Keton, das im gleichen Mittel gelöst ist, zutropfen. Bis zu dem Augenblick, wo ein Molgewicht Brom zugefügt ist, kann man bei jedem Tropfen gut das Entstehen und Wiederverschwinden des Enolbromids beobachten; von da an ist keine primäre Krystallbildung mehr zu sehen, sondern das Brom wird lediglich unter Gasentwicklung aufgenommen. Sobald die doppelt-molekulare Menge Brom zugetropft ist, bleibt die Farbe des Broms dauernd bestehen. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erstarrt der Rückstand schnell und kann aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden.

Kleine, derbe, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 119—120°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in kaltem Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Petroläther.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2585 (1914).

Digitized by Google

0,1644 g gaben 0,1937 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2Br_2$	Gef.
Br	50,0	50,1

Oxaminooxim des 6-Methylchromons. Eine Lösung von 1 g des Chromons in 9 ccm Alkohol wurde mit 6 ccm Wasser versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Über Nacht schied sich eine kleine Menge sehr gut ausgebildeter Prismen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oberhalb 270° schmolzen. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Auf vorsichtigen Zusatz von Säure fiel das Hauptprodukt der Reaktion aus, das von überschüssiger Mineralsäure wieder aufgenommen wurde und durch Ammoniak aus dieser Lösung abermals gefällt werden konnte. Der Körper besitzt somit basischen und sauren Charakter. Aus den meisten Lösungsmitteln scheidet sich dieses *Oxaminooxim* gallertartig ab, doch kann man es in Form von winzigen Prismen erhalten, wenn man es erst aus siedendem verdünntem und dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,08155 g gaben 9,35 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_2$	Gef.
N	13,5	13,3

Bei 143—144° schmilzt die Verbindung unter lebhaftem Aufschäumen und wird dann sofort wieder fest. Ob in dem so entstandenen Produkt etwa das normale Oxim des 6-Methylchromons vorliegt, haben wir nicht untersucht.

2. Derivate des 3,6-Dimethylchromanons.

Oxim. Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 1,2 g des Chromanons, 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und ungefähr 2 g Ätznatron blieb einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich beim Ansäuern das Oxim in fester Form ab und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Weiße, glasglänzende, flache Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 129—130°. In Benzol, hochsiedendem

Digitized by Google

Petroläther und Methylalkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

0,1973 g gaben 12,9 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N$	Gef.
N	7,3	7,4

p-Nitrophenylhydrazon. Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde mehrere Stunden mit der dreifach molekularen Menge salzsauren p-Nitrophenylhydrazins gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich bei längerem Stehen orangerote Krystalle ab, die man aus siedendem Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisierte.

Kleine orangerote Kryställchen vom Schmelzp. 179°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, in Benzol und Äther etwas schwerer. Wenig löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leicht in der Hitze; unlöslich in Petroläther.

0,2562 g gaben 30,0 ccm Stickgas bei 11° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N_3$	Gef.
N	13,5	13,7

Oxim des 3,6-Dimethylchromons. Eine Mischung von 1,5 g Dimethylchromon, 1,35 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Ätzkali in 15 ccm Alkohol und 9 ccm Wasser kochte man auf dem Wasserbade und nahm alle 2 Stunden Proben heraus. Die Oximierung ging sehr langsam vor sich, denn nach 8 Stunden war noch bei weitem der größte Teil des Ketons unverändert. Die geringe Menge des entstandenen Oxims wurde aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern gewonnen und aus Benzol umkrystallisiert.

Glänzende Prismen vom Schmelzp. 131—132°. Leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol; schwer in kaltem Eisessig, Äther und Benzol; unlöslich in Petroläther.

0,1092 g gaben 7,3 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2N$	Gef.
N	7,4	7,6

Digitized by Google

Der Körper ist in verdünnten Laugen und in starker Salzsäure löslich. Von verdünnten Mineralsäuren wird er nicht aufgenommen. Seine Lösung in gewöhnlicher verdünnter Natronlauge trübt sich beim Stehen bald und erstarrt zu einem Brei des schwerlöslichen Natriumsalzes.

3,4,6-Trimethylchromanol-(4). Zu einer aus 1,14 g Magnesium und 7,5 g Jodmethyl bereiteten absolut ätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl ließ man 8 g Dimethylchromanon in absolutem Äther tropfenweise fließen, wobei schwache Erwärmung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde mit eiskalter konzentrierter Salmiaklösung zersetzt, das Carbinol in ätherischer Lösung mit Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand zu gut ausgebildeten Krystallen, die man mit niedrigsiedendem Petroläther verrieb und dann aus Benzol umkrystallisierte.

Derbe, glasglänzende, flache Prismen, die bei 123° bis 124° schmelzen. In den meisten gebräuchlichen organischen Mitteln schon in der Kälte leichtlöslich, in Petroläther und Benzol jedoch erst in der Hitze.

0,0804 g gaben 0,2218 CO_2 und 0,0612 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$	Gef.
C	75,0	75,2
H	8,4	8,5

3,4,6-Trimethyl-α-chromen. 3 g des eben beschriebenen Chromanols wurden zusammen mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd so lange — etwa 1 Stunde — auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich über der glasigen Metaphosphorsäure eine durchsichtige flüssige Schicht gebildet hatte. Das Öl wurde abgegossen und im Vakuum destilliert, wobei es unter 13 mm Druck bei 137—138° überging. Bei einer nochmaligen Rektifikation lag der Siedepunkt des wasserhellen, dünnflüssigen Öls bei 135° bis 136°.

Ein anderes Präparat siedete unter 11,5 mm bei 133—135°.

Digitized by Google

I. 0,2212 g gaben 0,6616 CO_2 und 0,1640 H_2O.
II. 0,1572 g „ 0,4700 CO_2 „ 0,1168 H_2O.
III. 0,2058 g „ 0,6152 CO_2 „ 0,1514 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef. I	II	III
C	82,7	81,6	81,5	81,5
H	8,1	8,3	8,3	8,2

Daß der Kohlenstoff regelmäßig zu niedrig gefunden worden ist, hat vermutlich seinen Grund in der leichten Oxydierbarkeit des Körpers, der sich schon bei kurzem Stehen in eine dicke, gallertartige Masse verwandelte. Auch im zugeschmolzenen Rohr trübte sich die Flüssigkeit bereits im Laufe von 24 Stunden.

3. Derivate des 2,6-Dimethylchromanons.

Oxim. Eine alkoholisch-wäßrige Lösung gleicher Gewichtsteile Dimethylchromanon und Hydroxylaminchlorhydrat wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die anfangs gelbe Farbe in wenigen Minuten verblaßte. Als nach 2 Stunden mit Wasser verdünnt wurde, schieden sich glänzende Nadeln in reichlicher Menge ab; der Rest der Substanz wurde aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällt.

Derselbe Körper entstand, als gleiche Mengen von Keton und salzsaurem Hydroxylamin ohne Alkali in alkoholischer Lösung gekocht wurden, doch verlief die Umsetzung viel langsamer, denn sie war bei Verarbeitung von 0,8 g Keton nach 7stündigem Kochen noch nicht beendet.

Das *Oxim* ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, schwer in Benzol und Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich verdünnter Methylalkohol. Der Körper bildet derbe, glasglänzende, farblose Nadeln und schmilzt bei 135°.

0,1741 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N$	Gef.
N	7,3	7,4

Digitized by Google

Phenylhydrazon. Versetzt man das Keton mit der äquimolekularen Menge frisch destilliertem Phenylhydrazin, einigen Tropfen Alkohol und dem eigenen Volumen Eisessig und läßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgt schon nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallabscheidung. Kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade führt die Reaktion zu Ende; man kann auch von vornherein das Gemisch erwärmen. Zur Reinigung krystallisiert man den Körper aus Alkohol um.

Das *Phenylhydrazon* stellt im frischen Zustand fast weiße, derbe, glasglänzende Prismen dar, färbt sich aber bald gelb und weiter braun. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 133°. In Benzol ist es schon in der Kälte leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig erst in der Hitze.

I. 0,1914 g gaben 0,5382 CO_2 und 0,1201 H_2O.
II. 0,1667 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 22° u. 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{18}ON_2$	Gef. I	Gef. II
C	76,6	76,7	—
H	6,8	7,0	—
N	10,5	—	10,5

Als die Verbindung dargestellt wurde, war die Natur der Stammsubstanz noch nicht mit Sicherheit erkannt; es mußte daher mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Substanz kein Hydrazon, sondern ein Pyrazolin sei, das aus einem ungesättigten Keton entstanden war. Reichliche Bildung von *Anilin* bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung bewies, daß ein Phenylhydrazon vorlag.

p-Nitrophenylhydrazon. Dieser Körper entsteht rasch, sowohl in der Kälte wie in der Hitze, wenn man äquimolekulare Mengen von Keton und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken läßt. Aus siedendem Benzol läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren.

Orangerote, glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 229° bis 230°. Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer

Digitized by Google

löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in heißem Eisessig und Benzol.

0,1302 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N_3$	Gef.
N	13,5	13,5

3,3-Dibrom-2,6-dimethylchromanon. Die Bromierung des Ketons wurde in der mehrfach beschriebenen Weise durchgeführt und lieferte nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein krystallinisches Produkt, das man mit niedrigsiedendem Petroläther erst verrieb und dann daraus umkrystallisierte.

Derbe, glasglänzende, weiße Prismen vom Schmelzp. 100—101°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, in Petroläther jedoch erst in der Wärme.

0,1994 g gaben 0,2259 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_2Br_2$	Gef.
Br	47,9	48,2

Oxim des 2,6-Dimethylchromons. Der Versuch wurde in derselben Weise angesetzt wie der mit dem isomeren 3,6-Derivat. Während aber bei jenem nach vielstündigem Kochen das Keton zum größten Teil unverändert zurückgewonnen wurde, blieb hier nach 24stündigem Stehen in der Kälte die Lösung beim Verdünnen mit Wasser klar, ein Zeichen dafür, daß alles Keton umgesetzt war. Man dunstete darauf die Hauptmenge des Alkohols ab, fällte das Oxim mit Salzsäure aus und krystallisierte es nach dem Trocknen aus Benzol um.

Feine, weiße, glasglänzende Nädelchen. Schmelzp. 151—152°. Leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Eisessig schon in der Kälte, in Benzol erst beim Erhitzen, unlöslich in Petroläther.

0,0963 g gaben 6,35 ccm Stickgas bei 14° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2N$	Gef.
N	7,4	7,6

Im Gegensatz zum Oxim des 3,6-Dimethylchromanons ist das Natriumsalz der Verbindung in verdünnter Natronlauge leicht löslich.

Digitized by Google

2,4,6-Trimethylchromanol-(4). Die Darstellung dieses Körpers verlief in derselben Weise wie die des isomeren 3,4,6-Derivates; nur war die Ausbeute besser.

Kleine weiße Prismen aus hochsiedendem Petroläther. Schmelzp. 89—90,5°. Leicht löslich in Äther Methyl-, Äthylalkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwerer in Petroläther.

0,2011 g gaben 0,5522 CO_2 und 0,1525 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$	Gef.
C	75,0	74,9
H	8,4	8,5

2,4,6-Trimethyl-α-chromen. Die Substanz wurde wie das Isomere durch einstündiges Erwärmen gleicher Gewichtsteile von Trimethylchromanol und Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad gewonnen. Das Rohprodukt siedete unter 16 mm bei 128—129,5°. Es wurde darauf mit etwas Sodalösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und nochmals rektifiziert.

Wasserhelles, leicht bewegliches Öl, das unter 25 mm Druck bei 138,5—139,5° siedet.

0,1752 g gaben 0,5307 CO_2 und 0,1234 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef.
C	82,7	82,6
H	8,1	7,9

Die Verbindung ist wesentlich beständiger als das Isomere: daher wurden auch stimmende Werte bei der Verbrennung erhalten.

4. Derivate des 2,2,6-Trimethylchromanons.

Oxim. 1,4 g Keton, 1,5 g salzsaures Hydroxylamin und etwa 2 g Atznatron ließ man in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach 15 Minuten war die gelbe Farbe der Lösung verschwunden, und als man nach 2 Stunden mit Wasser verdünnte, blieb die Flüssigkeit klar. Auf Zusatz von Salzsäure bildete sich eine milchige Emulsion, die rasch zu einem feinen, weißen Krystallpulver erstarrte. Das Rohprodukt wurde einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Digitized by Google

Gut ausgebildete, derbe, flache, glasglänzende Prismen, die bei 130—131° schmelzen. In Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Methylalkohol und Petroläther erst beim Erhitzen.

0,2098 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_2N$	Gef.
N	6,8	6,9

p-Nitrophenylhydrazon. Wurde durch kurzes Kochen der Komponenten in verdünnter alkoholischer Lösung gewonnen.

Leuchtend orangerote, seidenglänzende Nädelchen aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 202°. Leicht löslich in Eisessig, sowie in heißem Methyl-, Äthylalkohol und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

0,1390 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{19}O_3N_3$	Gef.
N	12,9	13,1

3-Bromderivat. Trotz kräftigen Schüttelns wurde das Brom, das man zu einer Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff tropfen ließ, anfangs nicht aufgenommen. Als man aber nach Zusatz der äquimolekularen Menge das Gemisch sich selber überließ, trat plötzlich eine stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff ein und die Lösung wurde farblos. Den Verdunstungsrückstand krystallisierte man aus niedrigsiedendem Petroläther um.

0,1647 g gaben 0,1157 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2Br$	Gef.
Br	29,7	29,9

3,3-Dibromderivat. Wurde in der gleichen Weise unter Anwendung der doppelten Menge Brom gewonnen.

Feine, sternförmig verwachsene, farblose Nädelchen aus niedrigsiedendem Petroläther. Schmelzp. 85°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des Monobromderivates.

0,1747 g gaben 0,1874 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_2Br_2$	Gef.
Br	46,0	45,8

Digitized by Google

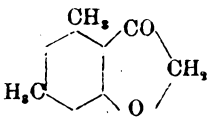
II. Cumaranone aus sym. m-Xylenol.

von *K. v. Auwers* und *H. Schütte.*

Nachdem durch die voranstehende Arbeit der Beweis erbracht worden war, daß das *α-Bromisobutyro-p-kresol* im Gegensatz zu verschiedenen niederen und höheren Homologen durch die üblichen Mittel nicht in ein Derivat des Cumaranons übergeführt werden kann, sondern, wenn es zur Ringschließung gezwungen wird, als „Ausweichprodukt" ein Chromanon liefert, war festzustellen, von welchen Faktoren dieser abnorme Reaktionsverlauf abhängt.

Daß die Raumerfüllung der *gem.* Dimethylgruppe dabei eine Rolle spielt, ist kaum zu bezweifeln; man wird daher erwarten dürfen, daß andere *gem.* Dialkylgruppen eine ähnliche Wirkung ausüben werden. Interessanter ist die Frage, ob etwa *Art und Stellung der Substituenten im Benzolkern* einen Einfluß auf die Art des Ringschlusses auszuüben vermögen; wir haben uns deshalb mit diesem Problem zunächst beschäftigt.

Die Richtung für unsere Versuche war durch frühere Untersuchungen über die Bildung und Öffnung des Furanrings in Cumaranonen vorgezeichnet. Erstens haben Auwers und Pohl[1]) gezeigt, daß die Festigkeit des Fünfrings in Cumaranonderivaten durch Substituenten in *meta*-Stellung zum Sauerstoff erhöht, durch *ortho-* und *para*-ständige Substituenten dagegen geschwächt wird. Im Einklang damit steht die zweite Tatsache, daß der Übergang von monocyclischen, in der Seitenkette halogenierten Ketonen zu dem bicyclischen System des Cumaranons dann besonders leicht erfolgt, wenn in der Phenolhälfte des Moleküls die *meta*-Stellungen besetzt sind. Beispielsweise bildet sich von den bisher nach dieser Richtung untersuchten Cumaranonen die Verbindung



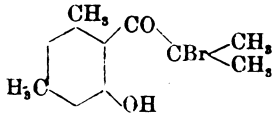
[1]) Diese Annalen **405**. 243 (1914).

Digitized by Google

am leichtesten und besitzt gleichzeitig den widerstandsfähigsten Fünfring.

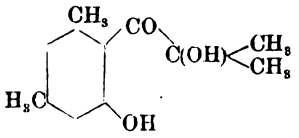
1. 1,1,3,5-Tetramethylcumaranon.

Es war daher von besonderem Interesse zu prüfen, ob in dem *α-Bromisobutyro-sym.-m-xylenol*,

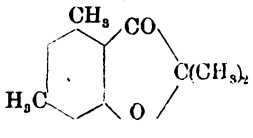


die den Ringschluß hemmende Wirkung des *gem.* Dimethyls oder der entgegengesetzte Einfluß der beiden *meta*-ständigen Methyle das Übergewicht besitzt. Im ersten Fall war zu erwarten, daß der Körper durch Laugen in den tertiären Alkohol I verwandelt wird; im anderen konnten unter dem Einfluß bromwasserstoffabspaltender Mittel die bicyclischen Verbindungen II oder III entstehen.

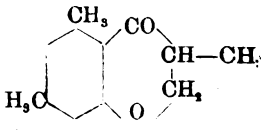
I



II



III



Endlich war nach den Erfahrungen, die bei den Versuchen zur Darstellung des *Crotonyl-sym.-m-xylenols* gemacht worden waren (vgl. die nachstehende Mitteilung), noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich an Stelle des halogenierten monocyclischen Ketons sofort einer der Zweiringkörper oder ein Gemisch von beiden bilden könne.

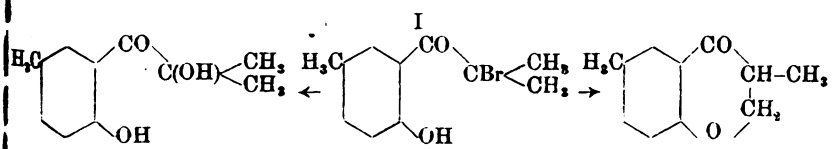
Bei der in der üblichen Weise durchgeführten Kondensation von *sym.* m-Xylenolmethyläther mit *α*-Bromisobutyrylbromid wurde ein öliges Produkt erhalten, das unter 13—14 mm Druck zum größten Teil zwischen 133° und 143° überging. Da das *α*-Bromisobutyro-p-kresol unter dem gleichen Druck erst bei 156—157° siedet, konnte in jenem Öl nicht das homologe gebromte Keton vorliegen, vielmehr mußte bereits während der Konden-

Digitized by Google

sation Abspaltung von Bromwasserstoff und Ringschluß eingetreten sein. Da die Beilsteinsche Probe einen geringen Halogengehalt anzeigte, wurde das Rohprodukt zunächst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Dabei verwandelte es sich rasch in einen festen, weißen Körper vom Schmelzp. 41—42°; in die Lauge hinein ging kaum etwas, so daß der Alkohol I höchstens in Spuren gebildet worden sein konnte.

Da zu vermuten war, daß der feste Körper das *1,1,3,5-Tetramethylcumaranon* (II), war, suchte man ein Vergleichspräparat dieser Verbindung durch Methylierung des bekannten 1,3,5-Trimethylcumaranons[1]) mit Hilfe von Natriumamid und Jodmethyl darzustellen. Die Synthese verlief sehr glatt, denn man erhielt in guter Ausbeute ein hervorragend reines Produkt, das fast ohne Vor- und Nachlauf unter 12 mm Druck bei 130° als farbloses Öl überging und beim Impfen mit der Substanz vom Schmelzp. 41—42° sofort erstarrte. Daß der Körper auch die Mischprobe aushielt, war danach selbstverständlich.

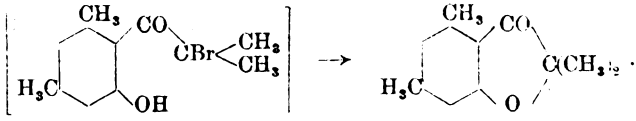
Somit entsteht bei der Kondensation von *sym.* m-Xylenolmethyläther mit α-Bromisobutyrylbromid als einziges faßbares Produkt der Reaktion das vierfach methylierte Cumaranon, der Einfluß der Kernsubstituenten drängt daher den des *gem.*-Dimethyl völlig zurück. Denn während das Derivat des p-Kresols überhaupt kein Cumaranon liefert, sondern entweder monocyclisch bleibt oder in ein Chromanon übergeht, ist in der Reihe des m-Xylenols der Drang zur Bildung des Fünfrings so groß, daß das primäre Reaktionsprodukt sofort freiwillig zum Cumaranon wird:



[1]) Auwers und W. Müller, 50, 1171 (1917).

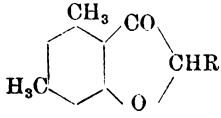
Digitized by Google

II

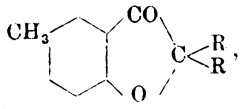


Anzeichen dafür, daß etwa neben dem Tetramethylcumaranon ein Derivat des Chromanons oder des Oxyhydrindons entstanden wäre, wurden nicht beobachtet.

Gegen *Semicarbazid* und *p-Nitrophenylhydrazin* verhält sich das vierfach methylierte Cumaranon indifferent. Es ist dies nicht überraschend, da bereits die Verbindungen von den Typen



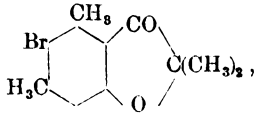
und



mit Semicarbazid mehr oder weniger schwierig reagieren, im Tetramethylcumaranon aber durch die Substitution sämtlicher zum Carbonyl *ortho*-ständiger Wasserstoffatome die sterische Hinderung noch gesteigert ist.

Ergebnislos verlief auch der Versuch, die Verbindung durch Natriumamid in siedendem Toluol zum *Amid* der *α-[sym.-m-Xylenoxy]-isobuttersäure* aufzuspalten, denn neben unverändertem Ausgangsmaterial wurde lediglich *sym. m-Xylenol* gewonnen, das durch weitergehenden Abbau des zunächst gebildeten Säureamids entstanden war.

Von *Brom* in Schwefelkohlenstoff wird das Tetramethylcumaranon nur langsam angegriffen, da im sauerstoffhaltigen Ring kein leicht ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Allmählich findet jedoch Einwirkung statt und man erhält zunächst das *p-Bromderivat*,

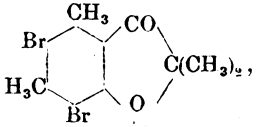


einen gut krystallisierten Körper, der bei 74,5° schmilzt.

Zur weiteren Bromierung behandelt man zweckmäßiger das Cumaranon in Eisessig mit Brom oder trägt

Digitized by Google

es in überschüssiges Brom, das mit etwas Aluminiumbromid versetzt ist, ein. Das dabei entstehende *4,6-Dibrom-1,1,3,5-tetramethylcumaranon*,



bildet weiße Nädelchen vom Schmelzp. 151—152°.

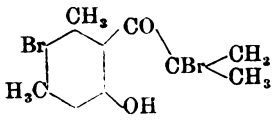
Um die Struktur des Monobromderivats zu beweisen, wurde es aus dem *Methyläther des p-Brom-sym-m-xylenols* und *α-Bromisobutyrylbromid* aufgebaut. Dieser Äther entsteht leicht bei der Behandlung des gebromten Xylenols mit Natronlauge und Dimethylsulfat und bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 24—25°. Sein Siedepunkt liegt bei 137—139° unter 20 mm Druck. Die Kondensation des Äthers mit dem Säurebromid lieferte ein inkonstant siedendes, nur teilweise erstarrendes Reaktionsprodukt, das in der Hauptsache aus dem erwarteten *p-Bromtetramethylcumaranon* bestand. Allerdings konnte nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des Produktes rein erhalten werden; der Hauptmenge haftete hartnäckig eine Verunreinigung an, durch die der Schmelzpunkt um 10—12° herabgedrückt wurde. Die Natur dieser Beimengung ist nicht aufgeklärt worden; möglicherweise bestand sie aus dem primären Reaktionsprodukt, dem monocyclischen, in Kern und Seitenkette gebromten Oxyketon, da das *para*-ständige Bromatom die Neigung zur Ringbildung vermutlich abschwächt. Indessen ist dies von untergeordneter Bedeutung; wesentlich ist nur die Feststellung, daß trotz der Anwesenheit jenes Bromatoms und trotz des *gem.*-Dimethyls der Seitenkette unter dem durchschlagenden Einfluß der beiden *meta*-ständigen Methyle zum mindesten der größte Teil der Ausgangsmaterialien sofort in das Cumaranonderivat verwandelt worden ist.

Die Leichtigkeit, mit der das α-Bromisobutyro-*sym.*-m-xylenol und sein p-Bromderivat unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Synthese in Cumaranone über-

Digitized by Google

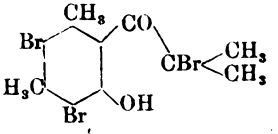
gehen, ließ es wünschenswert erscheinen zu untersuchen, ob diese Verbindungen überhaupt existenzfähig sind. Zu diesem Zwecke stellte man aus *sym.* m-Xylenolmethyläther und Isobuttersäurechlorid das *Isobutyro-sym.-m-xylenol* dar — Schmelzp. 91—93° — und unterwarf dieses der Einwirkung von Brom. Je nach dem Mengenverhältnis entstanden dabei entweder das *Dibromderivat* von der Formel I oder das *Tribromderivat* III.

I



Schmelzp. 128—129°.

II



Schmelzp. 154°.

Beide Verbindungen lassen sich ohne irgendwelche Schwierigkeit gewinnen und sind vollständig beständig.

Es war nunmehr noch zu prüfen, ob diese Körper etwa durch Mittel wie Natronlauge, Soda oder Natriumacetat in die entsprechenden *Cumaranone*, durch Kochen mit Diäthylanilin aber nach dem Vorbild des α-Bromisobutyro-p-kresols in *Chromanone* verwandelt werden. Die Versuche ergaben, daß sich unter allen Umständen *Cumaranon*derivate bilden. Sehr glatt verliefen diese Umsetzungen bei Anwendung der erstgenannten Agenzien, denn man erhielt aus dem Dibromderivat vom Schmelzp. 128° bis 129° in guter Ausbeute das bei 74—74,5° schmelzende *4-Bromtetramethylcumaranon* und entsprechend aus dem Tribromderivat (154°) in womöglich noch besserer Ausbeute das *4,6-Dibromtetramethylcumaranon* vom Schmelzpunkt 151—152°. Dieselben Verbindungen entstanden auch, als die gebromten monocyclischen Ketone mit Diäthylanilin gekocht wurden. Allerdings war das aus dem Dibromderivat (128—129°) gewonnene Reaktionsprodukt nicht einheitlich, so daß man anfangs glaubte, es habe sich neben dem *Monobromtetramethylcumaranon* vom Schmelzp. 74—74,5° eine gewisse Menge eines isomeren Chromanonderivats gebildet. Indessen wurde diese

Digitized by Google

Beimengung später als das bei 151—152° schmelzende *Dibromtetramethylcumaranon* erkannt.[1]) Das dreifach gebromte Isobutyroxylenol wurde durch kochendes Diäthylanilin ausschließlich in dieses Dibromderivat übergeführt.

Diese Versuche beweisen wieder mit besonderer Deutlichkeit den starken Einfluß der *meta*-ständigen Methylgruppen, da diese trotz der in *ortho*- und *para*-Stellung befindlichen Bromatome, die vermutlich wie andere Substituenten in gleicher Stellung die Festigkeit des Fünfrings in Cumaranonen vermindern, doch die Bildung dieses Ringes erzwingen.

2. o-Butyro-*sym.*-m-xylenol und 1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon.

Bei den ersten Versuchen über die Darstellung des Isobutyro-*sym.*-m-xylenols und die Umwandlung seiner Bromderivate in bicyclische Verbindungen wurden Beobachtungen gemacht, die darauf hinzudeuten schienen, daß je nach der Natur der bromwasserstoffentziehenden Reagenzien bald Cumaranone, bald Chromanone entstehen. Gleichzeitig wurden aber eigentümliche Isomeriefälle beobachtet, für die es zunächst keine Deutung gab, bis schließlich alle Rätsel ihre einfache Lösung darin fanden, daß das für die Herstellung des Ausgangsmaterials verwendete, als „Isobutyrylchlorid" bezogene Präparat in Wahrheit *n-Butyrylchlorid* war. Gegenversuche mit selbstbereitetem Isobutyrylchlorid klärten rasch alles auf.[2])

---

[1]) Das zweifach gebromte Tetramethylcumaranon trat auch dann unter den Reaktionsprodukten auf, wenn für den Versuch sorgfältig gereinigtes Dibromderivat (128—129°) verwendet wurde, konnte also nicht einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch dreifach gebromtes Isobutyroxylenol (154°) seine Entstehung verdanken. Es ist daher wohl anzunehmen, daß während des Kochens mit Diäthylanilin die Moleküle des Bromisobutyroxylenols in der Weise aufeinander eingewirkt haben, daß ein Teil von ihnen ihr seitenständiges Brom an andere abgegeben hat.

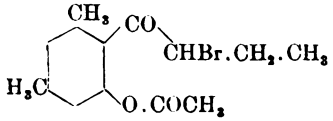
[2]) Diese Versuche sind von Frl. Dr. E. Lämmerhirt ausgeführt worden.

Digitized by Google

Infolge jenes bedauerlichen, von uns nicht verschuldeten Irrtums sind mehrere Versuchsreihen ausgeführt worden, die sonst unterblieben wären, da sie kein besonderes theoretisches Interesse boten. Es möge daher genügen, die tatsächlichen Ergebnisse dieser Versuche hier in aller Kürze wiederzugeben.

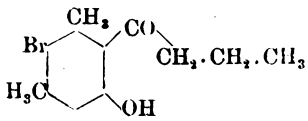
Bei der Bereitung des *o-Butyro-sym.-m-xylenols* aus dem Äther des Phenols und Butyrylchlorid fiel auf, daß das Reaktionsprodukt neben dem freien Ketophenol regelmäßig nicht unbeträchtliche Mengen von dessen *Methyläther* enthielt, auch wenn bei der Synthese die zweifach molekulare Menge Aluminiumchlorid angewendet wurde. Dieser Äther ist somit schwerer verseifbar als die meisten der bekannten analogen Verbindungen. Das freie *Butyroxylenol* schmilzt bei 59°; der *Methyläther* ist ein Öl, das unter 17 mm Druck bei 162° siedet.

Um ein Monobromderivat des Oxyketons zu gewinnen, das das Brom in der Seitenkette enthält, führte man das Phenol zunächst durch andauerndes Kochen mit Acetylchlorid in seinen *Essigsäureester* über, ein farbloses Öl, das bei 173—175° unter 12 mm Druck siedet. Bromierung in Schwefelkohlenstoff lieferte das *1-Acetoxy-3,5-dimethyl-2-[α-brombutyro]-phenon*,



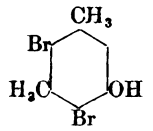
das bei 36,5—37,5° schmilzt. Bei der Verseifung des Körpers durch Eisessig-Bromwasserstoffsäure entstand ein halbfestes, dunkelgefärbtes Produkt, aus dem keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.

Läßt man 1 Molgew. Brom auf das freie Phenol in Schwefelkohlenstoff wirken, so erhält man das *p-Bromderivat*



Digitized by Google

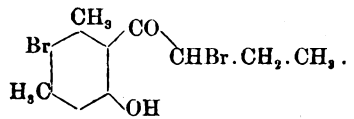
vom Schmelzp. 106—106,5°. Die Struktur dieses Körpers wurde durch seine Synthese aus p-Brom-*sym.*-m-xylenolmethyläther und Butyrylchlorid bewiesen. Diese Reaktion verlief übrigens wenig glatt. Bemerkenswert ist, daß bei ihr neben anderen, nicht näher untersuchten Produkten auch der *Methyläther* des *o,p-Dibrom-sym.-m-xylenols*,



entstand. Es war also bei der Umsetzung aus einem Teil des Ausgangsmaterials Brom verdrängt worden, das darauf einen anderen Teil höher bromierte.

Eine ähnliche Reaktion wurde bei der Kondensation von *Butyrylchlorid* und *o,p-Dibrom-sym.-m-xylenolmethyläther* beobachtet, denn man erhielt bei diesem Versuch neben unverändertem Ausgangsmaterial das bekannte *Tribrom-sym.-m-xylenol.*

Bromiert man das Butyroxylenol in Schwefelkohlenstoff mit 2 Molgew. Brom, so tritt ein *zweites* Atom Brom in das Molekül ein, aber nicht in den Kern, sondern in die Seitenkette; es entsteht also das *1-Oxy-3,5-dimethyl-4-brom-2-[α-brombutyro]-phenon*,

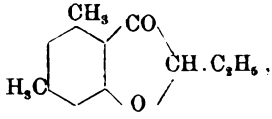


Der Körper schmilzt bei 113—114° und gibt an alkoholische Lauge die Hälfte seines Broms ab.

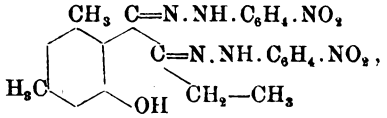
Das *dritte* Bromatom geht wieder in den Kern, in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl, doch muß man zur glatten Durchführung der Reaktion einen Halogenüberträger, z. B. Eisenpulver, anwenden oder in Eisessig bei mäßig erhöhter Temperatur arbeiten. Das so zu erhaltende *α-Bromisobutyrodibrom-sym.-m-xylenol* schmilzt bei 124° bis 125°.

Digitized by Google

Das oben erwähnte *Acetat* des *α-Brombutyroxylenols* wird durch heiße alkoholische Lauge in das *1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon*,



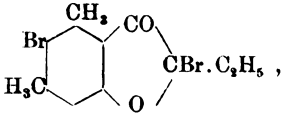
übergeführt, doch entstehen daneben noch andere Produkte. Zum sicheren Nachweis des Cumaranonderivates kochte man das Reaktionsgemisch in alkoholischer Lösung mit p-Nitrophenylhydrazin und erhielt so das *p,p-Dinitroosazon* des *Äthyl-sym.-m-xylenyldiketons*,



vom Schmelzp. 245—247°. (Vgl. die nachstehende Arbeit.)

Leicht läßt sich das Dibromderivat vom Schmelzpunkt 113—114° in das *1-Äthyl-3,5-dimethyl-4-bromcumaranon* — Schmelzp. 60—61° — verwandeln. Man braucht zu diesem Zweck die Substanz nur in kalter wäßrig-alkoholischer oder -acetonischer Lösung trofenweise mit verdünnter Natronlauge zu versetzen, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt.

Bei weiterer Bromierung nimmt diese Verbindung ein Bromatom im Fünfring auf und geht in das *1-Äthyl-3,5-dimethyl-1,4-dibromcumaranon*,



über, das bei 44—45° schmilzt. In diesem Körper ist das zweite Bromatom so locker gebunden, daß es bereits durch eiskalten Methylalkohol herausgenommen wird.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. 1,1,3,5-Tetramethylcumaranon.

1. Synthese aus sym. m-Xylenolmethyläther und α-Bromisobutyrylbromid.

Zu einer Lösung von 29,5 g des Äthers (1 Molgew.) und 50 g des Bromids (1 Molgew.) in 250 ccm Schwefelkohlenstoff gab man im Laufe von $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde 30 g feingepulvertes Aluminiumchlorid (1 Molgew.) und erhitzte darauf das Gemisch auf dem Wasserbad, bis keine nennenswerte Gasentwicklung mehr stattfand. Dies pflegte 15 bis 18 Stunden zu dauern. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zersetzte man die zurückgebliebene rotbraune zähe Masse mit Eiswasser und 50 ccm konz. Salzsäure, nahm das Öl in Äther auf, wusch die Lösung mehrfach mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers den Rückstand im Vakuum.

Ein kleiner Vorlauf bestand aus unverändertem Xylenolmethyläther; die Hauptmenge ging unter 13 bis 14 mm Druck zwischen 133° und 143° über; ein geringer Nachlauf bis 165° wurde nicht weiter untersucht, da er unter Zersetzungserscheinungen destilliert war. Bei der zweiten Destillation siedete die Hauptfraktion — 25 g — zum allergrößten Teil bei 134—137° unter 17 mm Druck. Da das Produkt noch etwas halogenhaltig war, wurde es mit 8 prozentiger Natronlauge geschüttelt und ging dadurch in eine feste weiße Masse über. Sie wurde mit eiskaltem Methylalkohol verrieben und dann aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert.

Das 1,1,3,5-Tetramethylcumaranon bildet farblose, durchsichtige Nadeln, schmilzt bei 41—42° und siedet unter 12 mm Druck bei 130°. Es ist in allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,1552 g gaben 0,4298 CO_2 und 0,1030 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gef.
C	75,7	75,6
H	7,4	7,4

Digitized by Google

Der Körper wurde in unterkühltem Zustand spektrochemisch untersucht.

$d_4^{8,2} = 1{,}0620$ — $d_4^{20} = 1{,}060$. — $n_\alpha = 1{,}53765$, $n_D = 1{,}54359$, $n_\beta = 1{,}56110$, $n_\gamma = 1{,}57820$ bei 18,2°. — $n_D^{20} = 1{,}5428$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O{\cdot}O''\mathbb{F}_8$ (190,11)	53,14	53,47	1,10	1,78
Gef.	55,96	56,48	2,02	3,46
EM	+2,82	+3,01	+0,92	+1,68
$E\Sigma$	+1,48	+1,58	+84%	+94%

Aus den Beobachtungen an 9 alkylierten Cumaranonen waren früher[1]) die Mittelwerte

$E\Sigma_\alpha = +1{,}34$, $E\Sigma_D = +1{,}45$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +88\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +102\%$

abgeleitet worden. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

2. Synthese aus dem 1,3,5-Trimethylcumaranon.

Das dreifach methylierte Cumaranon wurde nach den Angaben von Auwers und W. Müller[2]) dargestellt und über das Acetat gereinigt. Zur vollständigen Acetylierung von 24 g der Substanz war 7 stündiges Kochen mit Acetylchlorid erforderlich; die Verseifung des Acetats mit siedender 2n-Natronlauge dauerte 3 Stunden. Das reine *Trimethylcumaranon* siedete unter 17 mm Druck bei 145—146° und erstarrte bald zu großen, durchsichtigen Krystallen.

Zur *Methylierung* des Körpers schlämmte man 1,1 g (1 Molgew.) feingepulvertes Natriumamid in 50 ccm wasserfreiem Äther auf und ließ dazu unter Umschütteln eine Lösung von 5 g (1 Molgew.) Trimethylcumaranon in 20 ccm trocknem Äther langsam tropfen. Die Flüssigkeit färbte sich rotbraun; gegen Schluß begann eine langsame Entwicklung von Ammoniak, die bei mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade lebhafter wurde und ungefähr 1 Stunde dauerte. Nunmehr fügte man 8,06 g (2 Molgew.) Jodmethyl tropfenweise hinzu, wobei man zur Einleitung der Reaktion das Gemisch auf dem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 120 (1919).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1171 (1917).

Digitized by Google

Wasserbade anwärmte und es nach beendetem Eintragen noch etwa 3 Stunden im Sieden erhielt. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser, hob die ätherische Schicht ab, schüttelte die wäßrige mehrfach mit Äther durch, entfärbte die vereinigten ätherischen Auszüge durch Thiosulfatlösung, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und rektifizierte im Vakuum. Bis auf wenige Tropfen Vor- und Nachlauf ging die ganze Menge unter 12 mm Druck konstant bei 130° über als farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwach süßlichem Geruch. Beim Impfen mit dem vorrätigen Präparat von Tetramethylcumaranon erstarrte es zu großen, durchsichtigen Nadeln, die für sich und mit dem ersten Präparat gemischt bei 41—42° schmolzen.

Die Ausbeute betrug 3,6 g = 66 Proz. der Theorie.

Daß unter den gewöhnlichen Bedingungen das Keton mit *Semicarbazid* nicht reagiert, wurde bereits im allgemeinen Teil gesagt. Beispielsweise blieb ein Gemisch von Keton, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat ungefähr 3 Wochen bei etwa 30° stehen. Der weiße Niederschlag, der sich im Laufe dieser Zeit allmählich gebildet hatte, krystallisierte aus heißem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzp. 245—246° und erwies sich als reines *Hydrazodicarbonamid.* Aus dem ursprünglichen Filtrat ließ sich durch Wasserdampf das unveränderte Tetramethylcumaranon abtreiben.

3. Bromderivate.

1,1,3,5-Tetramethyl-4-bromcumaranon. Zu einer Lösung des 4fach methylierten Cumaranons in der 10fachen Menge Schwefelkohlenstoff gab man allmählich die äquimolekulare Menge Brom in wenig Schwefelkohlenstoff, ließ das Gemisch zur Vollendung der Reaktion über Nacht stehen, verdunstete dann das Lösungsmittel, verrieb die zurückgebliebene Krystallmasse mit wenig eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte sie schließlich aus diesem Mittel um. Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

Digitized by Google

Der Körper bildet feine, weiße, seidenglänzende Nädelchen, die bei 74,5° schmelzen und von den meisten organischen Mitteln sehr leicht aufgenommen werden.

0,1516 g gaben 0,1059 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_2Br$	Gef.
Br	29,7	29,7

Um diese Verbindung auf anderem Wege aufbauen zu können, stellte man zunächst den *Methyläther* des *p-Brom-sym.-m-xylenols* dar. 45 g p-Bromxylenol (1 Molgew.) trug man in 170 ccm 8prozentige Natronlauge, entsprechend 13,5 g Ätznatron = 1,5 Molgew., ein, fügte zur Auflösung des ausgeschiedenen Natriumsalzes unter gelindem Erwärmen 100 ccm Wasser hinzu, versetzte mit 31 g Dimethylsulfat (1,1 Molgew.) und schüttelte das Gemisch 4 Stunden auf der Maschine. Zum Schluß wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das in bekannter Weise isolierte und gereinigte Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 36 g = 75 Proz. der Theorie.

Der Äther geht unter 20 mm Druck bei 137—139° als farbloses, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl über, das beim Abkühlen zu großen, durchsichtigen Nadeln und Spießen erstarrt. Aus niedrig siedendem Petroläther kann der Körper umkrystallisiert werden; in den sonstigen organischen Mitteln ist er äußerst löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 24—25°.

0,2218 g verbrauchten nach Baubigny-Chavanne[1]) 10,29 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_9H_{11}OBr$	Gef.
Br	37,2	37,1

Zur *Synthese des 4-Bromtetramethylcumaranons* ließ man 16 g des gebromten Xylenolmethyläthers und 17 g

[1]) Dieses neuerdings von verschiedenen Seiten [vgl. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 52, 308 (1919)] empfohlene Verfahren hat sich auch im hiesigen Institut so bewährt, daß ich es allgemein an Stelle der Cariusschen Methode anwenden lasse. In seltenen Ausnahmefällen hat es allerdings aus unbekannten Gründen versagt. K. A.

Digitized by Google

α-Bromisobutyrylbromid in Gegenwart von 10 g Aluminiumchlorid in der üblichen Weise aufeinander einwirken. Nach 12stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Umsetzung beendet, worauf man das Reaktionsprodukt in bekannter Weise aufarbeitete.

Es wurde ein Öl gewonnen, von dem unter 12 mm Druck 7,8 g von 150—170° und 6,9 g von 170—190° übergingen. Beide Fraktionen wurden beim Abkühlen teilweise fest und hinterließen beide beim Verreiben mit wenig eiskaltem Methylalkohol weiße Krystallmassen. Durch Umkrystallisieren dieser Produkte aus siedendem Methylalkohol wurden feine, glänzende, etwas gelbliche Nadeln gewonnen, deren Schmelzpunkt trotz mehrfachen Umkrystallisierens unscharf zwischen 61° und 64° blieb. Beide Proben verhielten sich gleichartig und entsprachen in Aussehen und sonstigen Eigenschaften, abgesehen von dem zu niedrigen Schmelzpunkt, dem einfach bromierten Tetramethylcumaranon vom Schmelzp. 74,5°; auch trat bei Gemischen keine Schmelzpunktserniedrigung auf. Da zudem aus den Mutterlaugen feine, weiße Nadeln erhalten wurden, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 72—73° schmolzen und gleichfalls mit jenem Monobromderivat gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigten, unterliegt es keinem Zweifel, daß das Produkt der Friedel-Craftsschen Synthese zum größten Teil aus dieser Verbindung bestand, jedoch durch irgendeine Beimengung verunreinigt war.

1,1,3,5-Tetramethyl-4,6-dibromcumaranon. Zu einer Lösung des Cumaranons in der 5fachen Menge Eisessig ließ man die doppeltmolekulare Menge Brom, verdünnt mit Eisessig, tropfen und erwärmte zum Schluß etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad, bis alles Brom verschwunden war. Dann verdampfte man das Lösungsmittel und krystallisierte den festen Rückstand aus Methylalkohol um.

Schneller erhält man den Körper, wenn man das Tetramethylcumaranon in die 6fache Menge Brom, das

Digitized by Google

mit 2 Proz. Aluminium versetzt ist, einträgt, das Brom alsdann auf dem Wasserbad verjagt, den Rückstand mit Wasser und Salzsäure verreibt und dann gleichfalls aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Feine, weiße Nädelchen, die bei 151—152° schmelzen.

0,1082 g verbrauchten 6,17 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2Br_2$	Gef.
Br	45,9	45,6

4. Isobutyro-*sym.*-m-xylenol und seine Uwandlung in die Bromderivate des Tetramethylcumaranons.

Isobutyro-sym.-m-xylenol. Eine Lösung von 30 g *sym.* m-Xylenolmethyläther (1 Molgew.) und 23,5 g Isobutyrylchlorid (1 Molgew.) in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 30 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) versetzt, wobei eine sehr lebhafte Umsetzung eintrat. Man ließ das Gemisch über Nacht stehen und erwärmte es dann noch 6—7 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zersetzte man den Rückstand mit Eis und konz. Salzsäure, nahm das abgeschiedene gelbe Öl in Äther auf und schüttelte die Lösung 5mal mit 8prozentiger Natronlauge durch. Beim Ansäuern der alkalischen Auszüge schied sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, dem nur geringe Mengen von Öl anhafteten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther vom Siedep. 80—90° war der Körper rein.

Die ursprüngliche ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten eine beträchtliche Menge Öl, das den *Methyläther* des Oxyketons darstellte; die bei der Synthese verwendete Menge Aluminiumchlorid hatte also zur Verseifung des primären Reaktionsproduktes nicht ausgereicht.

Bei späteren Versuchen wurde daher nach Beendigung der Hauptreaktion noch einmal die gleiche Menge Aluminiumchlorid zugefügt, im übrigen aber in derselben Weise verfahren. Die so gewonnenen Reak-

Digitized by Google

tionsprodukte lösten sich fast restlos in Natronlauge auf, so daß von einer Behandlung der Rohprodukte mit Alkali abgesehen werden konnte. Da jedoch die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstände ölig blieben — vermutlich infolge von Verunreinigung durch kleine Mengen Xylenol — wurden sie im Vakuum destilliert, wodurch sofort reine Präparate gewonnen wurden. Beispielsweise ging bei einem Versuch nach einem geringen Vorlauf fast alles zwischen 160° und 165° bei 24 mm Druck über und erstarrte sofort zu einer Krystallmasse, die nach dem Waschen mit Petroläther für die weitere Verarbeitung genügend rein war. Die Ausbeuten an einmal umkrystallisiertem Produkt betrugen 70—75 Proz. der Theorie.

Der Körper bildet wasserhelle, glasglänzende, derbe Prismen vom Schmelzp. 93—94° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1589 g gaben 0,4380 CO_2 und 0,1180 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$	Gef.
C	75,0	75,2
H	8,4	8,3

Zur Überführung in ein *Oxim* ließ man die Substanz mit 2 Molgew. Hydroxylaminchlorhydrat und 6 Molgew. Ätznatron in wäßriger Lösung annähernd 2 Wochen erst bei Zimmertemperatur und dann bei etwa 30° stehen, jedoch wurde das Keton unverändert zurückgewonnen.

Ebenso wenig trat eine Umsetzung ein, als man das Keton mit *Semicarbazid* in der üblichen Weise behandelte. Nach etwa 8 Tagen war neben Ausgangsmaterial nur etwas Hydrazodicarbonamid in dem Gemisch enthalten.

Dagegen gelang die Darstellung eines *p-Nitrophenylhydrazons*, wenn auch schwierig, denn erst nach $1^1/_2$-tägigem Kochen einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Ketons und der $1^1/_2$fach molekularen Menge salzsauren p-Nitrophenylhydrazins war die Umsetzung so weit fortgeschritten, daß das Kondensationsprodukt aufgearbeitet werden konnte, jedoch war die Reaktion noch keines-

Digitized by Google

wegs vollendet. Die Verbindung wurde zunächst aus verdünntem und dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert. Sie bildet gelbe, fettglänzende Blättchen vom Schmelzp. 181—182°; in Benzol und Eisessig ist sie leicht, in Petroläther sehr schwer löslich.

0,1020 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	12,8	12,9

o-[α-Bromisobutyro]-p-brom-sym.-m-xylenol. Bei der Einwirkung von 1 Molgew. Brom auf das Keton wurden nur ölige Produkte erhalten, aus denen keine gut charakterisierte Substanz isoliert werden konnte.

Gab man zu einer Lösung des Ketons in Eisessig unter Wasserkühlung allmählich 2 Molgew. Brom, so wurde das Brom unter ziemlich lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff rasch aufgenommen und beim Anspritzen mit Wasser fielen weiße Krystalle aus. Zum Umkrystallisieren eignete sich am besten Petroläther vom Siedep. 90—100°.

Der Körper krystallisiert in kleinen, derben, weißen Prismen, schmilzt bei 128—129° und ist in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig leicht, in niedrig siedendem Petroläther schwer löslich.

0,1838 g verbrauchten 10,5 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2Br_2$	Gef.
Br	45,7	45,7

1. Um aus der Verbindung *Bromwasserstoff abzuspalten*, kochte man sie in möglichst konzentrierter alkoholisch-wäßriger Lösung $^1/_2$ Stunde mit dem doppelten Gewicht *Natriumacetat.* Eine herausgenommene Probe färbte sich nach dieser Zeit mit Natronlauge nicht mehr gelb, ein Zeichen dafür, daß kein monocyclisches Oxyketon mehr vorhanden war. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser schied sich ein fester, weißer Körper ab, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 67° bis 68° schmolz, im Aussehen dem *4-Brom-1,1,3,5-tetramethylcumaranon* vom Schmelzp. 74,5° gleich und mit ihm gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte.

Digitized by Google

Um festzustellen, welche Beimengung dem Produkt anhaftete, wurde es oftmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. So gelang es, eine geringe Menge einer Verbindung zu isolieren, die schließlich für sich bei 141—143° und gemischt mit *4,6-Dibromtetramethylcumaranon* vom Schmelzp. 151—152° bei 146—147° schmolz. Es lag also offenbar dieser Körper in nicht ganz reiner Form vor; das Ausgangsmaterial — es war Rohprodukt verwendet worden — hatte mithin vermutlich etwas α-Bromisobutyrodibromxylenol enthalten.

2. Zu einer Probe gereinigten Bromisobutyrobromxylenols in Alkohol, die mit etwas Phenolphthalein versetzt war, ließ man langsam unter Umschütteln 8 prozentige *Natronlauge* tropfen, bis die Reaktion dauernd alkalisch blieb. Die gelbe Farbe, die jeder Tropfen Lauge zunächst hervorrief, verblaßte schnell, indem sich gleichzeitig weiße Kryställchen ausschieden. Das so erhaltene Produkt schmolz ohne weitere Reinigung für sich und mit einem Vergleichspräparat gemischt bei 74°, war also reines *Tetramethyl-4-bromcumaranon.*

3. Bei einem dritten Versuch wurden 14 g reines, zweifach gebromtes Isobutyroxylenol mit 100 ccm *Diäthylanilin* etwa 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gab man überschüssige Schwefelsäure hinzu, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte diese Lösung mehrfach erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser durch, trocknete über Natriumsulfat und verjagte schließlich den Äther. Es blieb ein Öl zurück, das nicht ohne weiteres erstarrte; als man aber einen Tropfen mit Methylalkohol verrieb, wurde die Probe fest, und dieses Impfmaterial brachte nun auch die Hauptmenge zum allmählichen Erstarren. Nach dem Stehen über Nacht war nur noch wenig Öl vorhanden, das durch Aufstreichen der Masse auf Ton entfernt wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte das Produkt in zwei Bestandteile zerlegt werden. Die Hauptmenge, die leichter löslich

Digitized by Google

war, schmolz bei etwa 70° und erwies sich als *4-Brom-tetramethylcumaranon*; der schwerer lösliche Anteil, dessen Menge viel geringer war, schmolz schließlich gegen 150° und war das *Dibromderivat* des *Tetramethylcumaranons*. Ob in den beim Umkrystallisieren abfallenden Zwischenfraktionen etwa noch eine andere Substanz enthalten war, muß dahingestellt bleiben.

o-[α-Bromisobutyro]-o, p-dibrom-sym.-m-xylenol. Zu einer Lösung des Isobutyroxylenols in Eisessig ließ man ohne Kühlung 3 Molgew. Brom zufließen, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich erwärmte. Zwei Drittel des Broms wurden rasch aufgenommen; dann blieb die Farbe des Broms länger bestehen, so daß man zum Schluß noch einige Zeit auf dem Drahtnetz erhitzte, um die Reaktion zu Ende zu bringen. Trotz der höheren Temperatur schied sich bereits eine reichliche Menge der neuen Verbindung aus, die heiß abfiltriert wurde. Aus dem erkalteten Filtrat gewann man eine zweite Menge; den Rest spritzte man mit Wasser aus. Das erste und zweite Produkt waren völlig rein; das letzte schmolz nur 2° tiefer.

Der Körper bildet weiße, glasglänzende, derbe Nadeln vom Schmelzp. 154°; aus Schwerbenzin läßt er sich gut umkrystallisieren.

0,1830 g verbrauchten 12,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2Br_3$	Gef.
Br	55,9	55,7

Alkoholische *Natronlauge* verwandelte das Tribromderivat glatt in *4, 6-Dibromtetramethylcumaranon* vom Schmelzp. 151—152°.

Die Behandlung mit *Diäthylanilin* wurde in derselben Weise durchgeführt wie beim Dibromderivat. Beim Übersäuern mit Schwefelsäure schied sich das Reaktionsprodukt gleich fest ab. Trotzdem wurde das Ganze mit Äther ausgezogen, um alle etwa entstandenen Substanzen zu sammeln. Beim Abdestillieren des Äthers krystallisierte bereits die Hauptmenge des Gelösten aus, doch

Digitized by Google

wurde zur Trockne verdampft. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte ein Präparat, das bei 149° bis 150° schmolz und sich als identisch erwies mit dem *zweifach gebromten Tetramethylcumaranon* vom Schmelzp. 150—151°. Aus dem Filtrat wurde daneben in geringer Menge eine weiße, krystallisierte Substanz erhalten, die oberhalb 200° schmolz. Da in ihr keinenfalls ein Chromanon vorlag, wurde sie nicht näher untersucht. Aus der Mutterlauge dieses Produktes konnte nichts Faßbares isoliert werden.

II. o-Butyro-sym.-m-xylenol und 1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon.

1. o-Butyro-sym.-m-xylenol.

23,5 g Xylenolmethyläther (1 Molgew.) und 18,3 g Butyrylchlorid (1 Molgew.) in 200 ccm Schwefelkohlenstoff versetzte man im Laufe einer halben Stunde mit 23,1 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.), wobei bereits lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung stattfand. Man erwärmte darauf das Gemisch 2 Stunden gelinde auf dem Wasserbad, fügte weitere 11,5 g Aluminiumchlorid ($^1/_2$ Molgew.) hinzu und führte durch 10 stündiges Erwärmen die Reaktion zu Ende. Darauf wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen und die zurückgebliebene rotbraune zähflüssige Masse mit Eis und 50 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die ätherische Lösung des entstandenen hellen Öles schüttelte man mehrfach mit 4 prozentiger Natronlauge durch und verdampfte nach dem Trocknen den Äther. Aus den alkalischen Auszügen schied sich beim Ansäuern gleichfalls ein Öl aus, das auch in ätherischer Lösung getrocknet und dann vom Äther befreit wurde. Hierbei blieb eine feste, krystallinische Masse zurück, die auf Ton abgepreßt wurde. Bei einem späteren Versuch fiel die Substanz gleich beim Ansäuern der alkalischen Lösung fest aus. Die Ausbeuten waren regelmäßig gut.

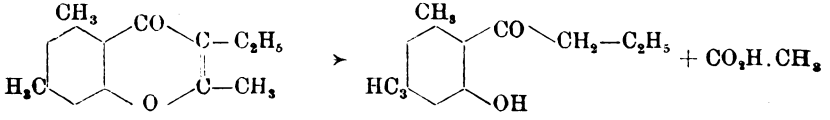
Digitized by Google

Der feste Körper, das *o-Butyro-sym.-m-xylenol*, läßt sich aus Petroläther vom Siedep. 80—90° gut umkrystallisieren; in den meisten anderen organischen Mitteln ist er zu leicht löslich. Er bildet derbe, flache, glasglänzende, weiße Prismen vom Schmelzp. 58—59°.[1])

0,1510 g gaben 0,4158 CO_2 und 0,1156 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$	Gef.
C	75,0	75,1
H	8,4	8,6

[1]) Bitterich (Inaug.-Dissert., Berlin 1918, S. 53ff.) hat durch Aufspaltung des *3-Äthyl-2,5,7-trimethylchromons*, das er aus sym-m-Xylenol und Äthylacetessigester darstellte, eine Substanz vom Schmelzp. 92° erhalten, die er auf Grund ihrer Bildungsweise für das *Butyro-sym.-m-xylenol* oder *6-Oxy-2,4-dimethylbutyrophenon* hielt:



Da der Schmelzpunkt des Endproduktes mit unseren Beobachtungen über dieses Oxyketon nicht übereinstimmte, hat Frl. Dr. E. Lämmerhirt auf unseren Wunsch die Versuche von Bitterich wiederholt, ist dabei aber zu anderen Ergebnissen gelangt, obwohl genau nach den ausführlichen Angaben des Autors und mit den gleichen Mengen gearbeitet wurde.

Das Reaktionsprodukt aus 30 g m-Xylenol, 5 g Äthylacetessigester und 40 g Phosphorpentoxyd stellte nicht eine dickflüssige braune Masse dar, sondern ein goldgelbes Öl, das über Nacht fast vollständig erstarrte. Die Substanz wurde mit wenig eiskaltem Methylalkohol verrieben und darauf aus Leichtbenzin vom Siedep. 90—100° umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses *Äthyltrimethylchromons* lag bei 88—89°, während ihn Bitterich an seinem Präparat bei 67° fand.

Zur Aufspaltung kochte man 1,5 g des Chromons 8 Stunden mit 150 ccm einer etwa 5prozentigen Natronlauge. Beim Erkalten schied sich sofort ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin bei 57—58° schmolz und sich als identisch mit dem auf andere Weise dargestellten *Butyroxylenol* erwies.

Die Aufklärung der Natur von Bitterichs Substanzen wird voraussichtlich von zuständiger Seite erfolgen.

Digitized by Google

Das alkaliunlösliche Öl war der *Methyläther* des *Butyroxylenols*. Diese Substanz ist ein schwach gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von eigenartigem durchdringenden Geruch. Unter 16 mm Druck siedet sie bei 162°.

0,1792 g gaben 0,4968 CO_2 und 0,1442 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2$	Gef.
C	75,7	75,6
H	8,8	9,0

Mit *Hydroxylamin* und *Semicarbazid* reagiert der Körper unter den oben angegebenen Bedingungen ebenso wenig wie das Isobutyroxylenol. Dagegen setzt er sich wesentlich leichter mit *p-Nitrophenylhydrazin* um, denn nach 6stündigem Kochen mit dem salzsauren Salz der Base in alkoholischer Lösung war eine Probe des Ketons vollständig in sein *p-Nitrophenylhydrazon* übergeführt.

Der Körper ist im allgemeinen ziemlich leicht löslich; nur von Petroläther wird er schwer aufgenommen. Zum Umkrystallisieren löste man ihn in wenig heißem Methylalkohol und kühlte die Lösung durch Eis ab So erhielt man ihn in feinen, eigelben Kryställchen vom Schmelzp. 162—162,5°.

0,2376 g gaben 26,8 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	12,8	12,5

Die *Acetylverbindung* des *Butyroxylenols*, die durch 6stündiges Kochen des Oxyketons mit Acetylchlorid gewonnen wurde, stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, geruchloses Öl dar, das unter 12 mm Druck bei 173° bis 175° siedet.

0,1344 g gaben 0,3549 CO_2 und 0,0893 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_2$	Gef.
C	71,8	72,0
H	7,7	7,4

2. Bromderivate des Butyroxylenols.

Acetat des o-Brombutyro-sym.-m-xylenols. Das eben beschriebene Acetat wurde in Schwefelkohlenstoff langsam mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt, das

Digitized by Google

rasch aufgenommen wurde. Man ließ das Gemisch noch 1 Stunde stehen und verdampfte dann das Lösungsmittel. Der anfangs ölige Rückstand wurde beim Verreiben rasch fest.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Mitteln sehr leicht löslich. Durch Ausspritzen einer lauwarmen konzentrierten methylalkoholischen Lösung mit wenig Wasser läßt er sich in kleinen Kryställchen gewinnen, die bei 36,5—38,5° schmelzen.

0,1540 g verbrauchten 4,89 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_3Br$	Gef.
Br	25,5	25,4

o-Butyro-p-brom-sym.-m-xylenol. Diese Verbindung entsteht aus dem freien Oxyketon, wenn man es in derselben Weise wie sein Acetat bromiert. Zweckmäßiger ist es jedoch, die Bromierung in möglichst konzentrierter eisessigsaurer Lösung unter Wasserkühlung durchzuführen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab.

Aus Petroläther vom Siedep. 60—70° krystallisiert die Substanz in dünnen, durchscheinenden, farblosen Blättchen, die bei 108—109° schmelzen. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Mitteln.

0,1140 g verbrauchten 4,17 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_2Br$	Gef.
Br	29,5	29,2

Zur Darstellung eines Vergleichspräparates ließ man 15 g p-Brom-sym.-m-xylenolmethyläther, 7,5 g Butyrylchlorid und 7 g Aluminiumchlorid, d. h. äquimolekulare Mengen, in 100 ccm Schwefelkohlenstoff aufeinander einwirken, gab nach einer Stunde nochmals 7 g Aluminiumchlorid zu, erhitzte bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung und arbeitete dann das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise auf.

Von dem alkalilöslichen Teil ging bei der Rektifikation unter 12 mm Druck die Hauptmenge zwischen 156° und 166° über und blieb ölig; der Nachlauf dagegen,

Digitized by Google

der von 170—182° siedete, erstarrte bald zu einer festen Masse, die aus Leichtbenzin umkrystallisiert wurde. Der Schmelzp. 108—109°, die Mischprobe und die sonstigen Eigenschaften ergaben die Identität dieser Substanz mit dem durch Bromierung des Butyroxylenols gewonnenen Präparat.

Der alkaliunlösliche Bestandteil des Reaktionsgemisches hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers als feste, weiße Masse und krystallisierte aus Leichtbenzin in feinen, weißen Nädelchen, die bei 109—110° schmolzen. Da der Bromgehalt der Substanz vermuten ließ, daß in ihm der *Methyläther* des *o,p-Dibrom-sym.-m-xylenols* vorliege, wurde dieses Phenol mit Dimethylsulfat und Natronlauge in bekannter Weise methyliert. Das erhaltene Produkt schmolz bei 108—109°, gab keine Schmelzpunktsdepression mit dem anderen Präparat und erwies sich auch im übrigen als identisch mit ihm.

0,1456 g (Präp. I) verbrauchten 9,95 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
0,1674 g (Präp. II) „ 11,43 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_9H_{10}OBr_2$	Gef. I	Gef. II
Br	54,4	54,6	54,6

o-[α-Brombutyro]-p-brom-sym.-m-xylenol. Butyroxylenol wurde in Schwefelkohlenstoff mit der 2fach molekularen Menge Brom versetzt, und der nach dem Eindunsten verbliebene Rückstand aus Leichtbenzin umkrystallisiert.

Sehr kleine, feine Schüppchen vom Schmelzp. 112,5° bis 113,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1262 g verbrauchten 7,20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2Br_2$	Gef.
Br	45,7	45,6

o-[α-Brombutyro]-o,p-dibrom-sym.-m-xylenol. Zur Gewinnung dieses Tribromderivats ließ man auf das Oxyketon in Schwefelkohlenstoff 3 Molgew. Brom unter Zusatz von etwas Eisenpulver einwirken. Nach dem Stehen über Nacht war die Umsetzung vollendet; den Verdampfungsrückstand krystallisierte man aus Leichtbenzin

Digitized by Google

um. Noch leichter läßt sich der Körper in Eisessig darstellen, wobei man zum Schluß etwa 1 Stunde erwärmt.

Der Körper bildet feine, weiße, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 124—125° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1162 g verbrauchten 8,17 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2Br_3$	Gef.
Br	55,9	56,2

3. 1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon und Bromderivate.

1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon. Zu einer Lösung von 7 g des Essigsäureesters vom α-Brombutyroxylenol in siedendem Alkohol fügte man Natronlauge bis zur dauernden alkalischen Reaktion, verdampfte darauf den Alkohol, goß den Rückstand in Wasser, nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte zum Schluß das Ganze. Unter 12 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 146° und 160° über, ein Nachlauf bei 178°. Da beide Fraktionen noch halogenhaltig waren und eine weitere Reinigung durch Destillation aussichtslos erschien, kochte man die vereinigten Produkte 12 Stunden in alkoholischer Lösung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin. Der abgeschiedene rötlich-gelbe Niederschlag wurde aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aceton umkrystallisiert. Die so gewonnenen orangeroten Schuppen schmolzen bei 246—247° und erwiesen sich identisch mit dem *p,p'-Dinitroosazon des sym.-m-Xylenyläthyldiketons*, das zuerst auf gleiche Weise aus dem *1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon* erhalten wurde. (Vgl. die nachstehende Mitteilung.) Die intermediäre Bildung dieses Körpers war damit bewiesen.

0,0812 g gaben 12,7 ccm Stickgas bei 18° und 745,5 mm Druck

	Ber. für $C_{24}H_{24}O_5N_6$	Gef.
N	17,7	17,6

1-Äthyl-3,5-dimethyl-4-bromcumaranon. Dieser Körper entstand glatt, als man zu einer Lösung des α-Brombutyro-

Digitized by Google

p-brom-sym.-m-xylenols in wäßrigem Aceton die äquimolekulare Menge Natronlauge tropfen ließ. Beim Verdunsten des Acetons schied sich das Reaktionsprodukt fest ab und wurde darauf aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als das genannte Bromderivat in wäßrigem Alkohol mit Natriumacetat gekocht wurde.

Der Körper krystallisiert in weißen, flachen Prismen vom Schmelzp. 60—61° und löst sich in den meisten organischen Mitteln sehr leicht auf.

0,1362 g verbrauchten 5,07 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2Br$	Gef.
Br	29,7	29,8

1-Äthyl-3,5-dimethyl-1,4-dibromcumaranon. Fügte man zu einer Lösung des gebromten Cumaranons vom Schmelzp. 60—61° in Schwefelkohlenstoff langsam Brom, so blieb dessen Farbe zunächst bestehen, dann aber verschwand sie plötzlich unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff, und nunmehr wurde weiter zugesetztes Brom rasch aufgenommen, bis ein Molgewicht zugefügt war. Schon dieses typische Verhalten zeigte an, daß das neue Bromatom in den Fünfring eingetreten war. Man verdunstete den Schwefelkohlenstoff in einem Strom trockner Luft, nahm den öligen Rückstand in Äther auf, wusch die Lösung mit Natriumthiosulfat und Wasser, und verdampfte nach dem Trocknen den Äther. Das hinterbliebene Öl erstarrte beim Verreiben bald zu einer festen, etwas gelblichen Masse, die bei 44—45° schmolz. Da der Körper in allen organischen Mitteln äußerst leicht löslich war und überdies von Methylalkohol schon in der Kälte verändert wurde, mußte von einer weiteren Reinigung abgesehen werden.

0,1404 g verbrauchten 8,20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

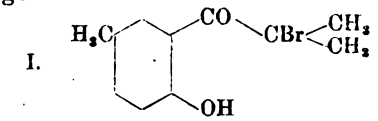
	Ber. für $C_{12}H_{12}O_2Br_2$	Gef.
Br	45,9	46,7

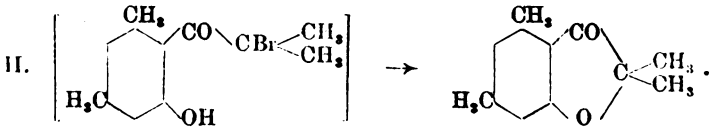
Digitized by Google

III. Über Chromanone und Cumaranone aus sym. m-Xylenol, nebst Versuchen über die Ringbildung aus ungesättigten Ketonen;

von *K. v. Auwers* und *R. Döll.*

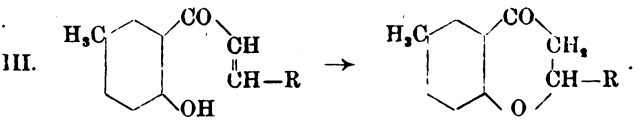
Durch die bisher mitgeteilten Versuche ist festgestellt worden, daß sich das Derivat des p-Kresols von der Formel I auf keine Weise unmittelbar in ein Cumaranon überführen läßt, während umgekehrt der entsprechende Abkömmling des *sym.* m-Xylenols (II) schon bei seiner Darstellung freiwillig in ein Cumaranonderivat übergeht:





Auch die im Benzolkern bromierten Verbindungen vom Typus II schließen den Fünfring des Cumaranons mit Leichtigkeit.

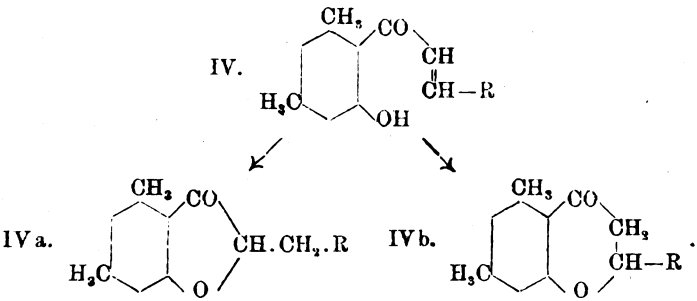
Andererseits ist gezeigt worden, daß auch im Fall I der Ringschluß erzwungen werden kann, wenn man dem gebromten Keton durch Kochen mit Dialkylanilinen Bromwasserstoff entzieht, daß diese Reaktion aber nicht zu einem Cumaranon, sondern zu einem Chromanon führt. Daß es die hierbei zunächst entstehenden ungesättigen Ketone vom Schema III sind, die diese Umwandlung erleiden, ist durch die in der ersten dieser Mitteilungen besprochenen Versuche dargelegt worden:



Die Frage, wie sich entsprechende Abkömmlinge des *sym.* m-Xylenols verhalten würden, ließ sich auf Grund

Digitized by Google

aller dieser Beobachtungen nicht im voraus beantworten. Begünstigen *meta*-ständige Methylgruppen im besonderen die Bildung eines *Fünf*ringes, so war zu erwarten, daß ungesättigte Ketone von der Form IV unter dem Einfluß umlagernder Agenzien in Cumaranone (IV a) übergehen würden. Erleichtern aber Methylgruppen in *meta*-Stellung zum Phenolhydroxyl nur allgemein *jede Art von Ringschluß*, so war die Entstehung von Chromanonen (IV b) als wahrscheinlicher zu bezeichnen:



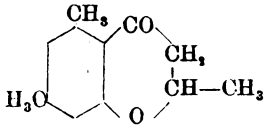
Zur Entscheidung dieser Frage wurden die folgenden Versuche angestellt.

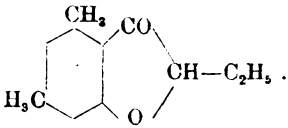
I. 2,5,7-Trimethylchromanon.

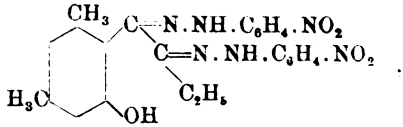
Als man *sym. m-Xylenolmethyläther* und *Crotonylchlorid* mit Aluminiumchlorid kondensierte und das Reaktionsprodukt in der gebräuchlichen Weise aufarbeitete, erhielt man in der Hauptsache eine Substanz, die unter 23 mm Druck bei 172—174° siedete und anfangs ölig war, beim Versetzen mit etwas Alkohol jedoch zu weißen Krystallen erstarrte. Die Farblosigkeit der Verbindung und die Tatsache, daß sie beim Verreiben mit Natronlauge unverändert blieb, bewiesen zur Genüge, daß in ihr nicht das primäre Produkt der Friedel-Craftsschen Synthese, das ungesättigte *Crotonylxylenol*, vorlag, sondern daß auch in diesem Fall die beiden *meta*-ständigen Methylgruppen ihre ringschlußfördernde Wirkung bewiesen und die Bildung eines bicyclischen Körpers herbeigeführt hatten.

Digitized by Google

Um die Natur der Substanz aufzuklären, kochte man sie in alkoholischer Lösung mit p-Nitrophenylhydrazin. War sie das 2,5,7-*Trimethylchromanon* (I)

I. 

II. 

III. 

so mußte sie hierbei ein normales p-Nitrophenylhydrazon liefern; war sie dagegen das *1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon* (II), so mußte aus ihr unter Sprengung des sauerstoffhaltigen Ringes das p,p′-Dinitroosazon von der Formel III entstehen.

Der Versuch entschied im ersten Sinne, damit war also bewiesen, daß sich bei der Reaktion freiwillig ein *Sechsring* gebildet hatte.

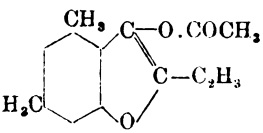
Der Stammkörper, ein neues *Trimethylchromanon*, schmilzt bei 66—67°, sein *p-Nitrophenylhydrazon*, das rote Nadeln bildet, bei 230—231°.

Es war nunmehr noch festzustellen, ob etwa das oben genannte *Cumaranon* als Nebenprodukt entstanden war. Zu diesem Zwecke wurde die erste Mutterlauge längere Zeit mit Semicarbazid stehen gelassen. Dabei entstand hauptsächlich ein in verdünnten Säuren und Laugen unlösliches *Monosemicarbazon* vom Schmelzp. 219° bis 220°, das sich als das normale Derivat des dreifach methylierten Chromanons erwies. Daneben hatte sich in geringer Menge ein Produkt gebildet, das unscharf gegen 140° schmolz, hartnäckig eine halogenhaltige Verunreinigung zurückhielt und bei einer Stickstoffbestimmung einen Wert lieferte, der auf keine mögliche Formel stimmte.

Da es immerhin nicht völlig ausgeschlossen war, daß in dieser Substanz das Semicarbazon des 1-Äthyl-

Digitized by Google

3,5-dimethylcumaranons in unreiner Form vorlag, stellte man dieses Keton zum Vergleich dar, um seine An- oder Abwesenheit unter den Produkten der oben beschriebenen Synthese noch sicherer feststellen zu können. Aus *sym. m-Xylenolmethyläther* und *α-Brombutyrylbromid* erhielt man in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein halogenhaltiges Rohprodukt, das vermutlich, wie in ähnlichen Fällen, aus einem Gemisch von gebromtem monocyclischem Keton und Cumaranonderivat bestand. Um die gesamte Masse in die bicyclische Verbindung überzuführen, schüttelte man sie in petrolätherischer Lösung mit der von Claisen[1]) kürzlich angegebenen Mischung von Kaliumhydroxyd, Methylalkohol und Wasser, die der Kürze halber in dieser Arbeit als „Claisensche Kalilauge" bezeichnet werden soll, durch und rektifizierte das aus der petrolätherischen Lösung zurückgewonnene Öl im Vakuum. Da die Substanz noch ziemlich unscharf siedete — von 148° bis 157° unter 15 mm Druck — und auch eine spektrochemische Untersuchung erkennen ließ, daß sie noch Beimengungen enthielt, wurde sie zur weiteren Reinigung durch Digestion mit Acetylchlorid in ihr *Acetat* verwandelt. Diese Verbindung, das *1-Äthyl-3,5-dimethyl-2-acetoxycumaron*,



siedete bei 174—179° unter 23 mm Druck und lieferte bei der Verseifung durch alkoholische Lauge das reine *1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon* als farbloses Öl, das unter 18 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf konstant bei 152° bis 154° überging.

[1]) Diese Annalen 418, 96 Anm. (1919). — Für die Trennung schwach saurer Phenole von indifferenten Substanzen ist das Claisensche Verfahren vorzüglich geeignet und stellt einen besonders dankenswerten technischen Fortschritt auf diesem Gebiete dar.

Digitized by Google

p-Nitrophenylhydrazin verwandelt das Keton in das *p,p'-Dinitroosazon* des *Äthyl-sym.-m-xylenyldiketons* (s. oben Formel III), ein orangerotes krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 246°. Dagegen reagiert dieses Cumaranon nicht mit *Semicarbazid*, wenigstens nicht unter den üblichen Bedingungen. Dies ist nicht überraschend, da schon beim entsprechenden 1,3,5-Trimethylcumaranon die Bildung eines Semicarbazons sehr langsam vor sich geht[1]), und der Ersatz des in 1-Stellung befindlichen Methyls durch Äthyl nach bekannten Analogien die Reaktion noch mehr erschweren muß.

Nach diesen Zwischenversuchen wurde die Kondensation von *sym. m-Xylenolmethyläther* mit *Crotonylchlorid* nochmals durchgeführt, wobei das gesamte Rohprodukt sofort in Petroläther mit Claisenscher Kalilauge behandelt wurde. Nur sehr wenig ging hierbei in die Lauge; fast die ganze Menge blieb nach dem Abdestillieren des Petroläthers zurück und ging unter 21 mm Druck bei 164—170° über. Das Destillat erstarrte bald zum größten Teil zu Krystallen; eine geringe Menge Öl wurde abgesaugt. Die Krystalle waren nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol reines *2,5,7-Trimethylchromanon.* Die Mutterlauge samt dem ölig gebliebenen Anteil setzte man mit Semicarbazid an. Als nach mehrtägigem Stehen die Krystallausscheidung nicht mehr zunahm, wurde der Niederschlag abfiltriert und als *Semicarbazon* des *dreifach methylierten Chromanons* identifiziert. Aus dem Filtrat wurde durch Wasser ein wenig Öl abgeschieden, das möglicherweise Äthyldimethylcumaranon enthalten konnte. Es wurde daher mehrere Stunden mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin gekocht, doch entstand dabei lediglich das *Nitrophenylhydrazon* des *Trimethylchromanons*, dagegen keine Spur des wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht zu isolierenden Dinitroosazons vom Schmelzp. 246°.

---

[1]) Auwers und W. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1172 (1917).

Digitized by Google

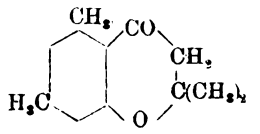
Da aus dem alkalischen Auszug des ursprünglichen Reaktionsproduktes sich gleichfalls nur ein wenig *Trimethylchromanon* in Gestalt seines Semicarbazons isolieren ließ, ist somit festgestellt worden, daß bei dem Übergang des primären monocyclischen ungesättigten Ketons in ein bicyclisches Gebilde ausschließlich ein *Sechsring* gebildet wird.

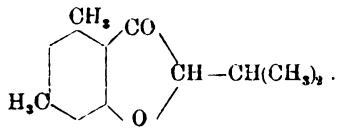
Bemerkt sei noch, daß die Entstehung eines *Oxyhydrindons* in diesem Falle durch die Struktur des Xylenoläthers ausgeschlossen ist.

II. 2,2,5,7-Tetramethylchromanon.

Im Anschluß an die beschriebenen Versuche haben wir die Einwirkung von *β,β-Dimethylacrylsäurechlorid* auf *sym. m-Xylenolmethyläther* in Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht. Hier war die Frage, ob das *gem.* Dimethyl die Ringbildung an sich zwar nicht verhindern, der Entstehung eines Sechsringes aber so weit entgegenwirken werde, daß unter dem für den Fünfring förderlichen Einfluß der *meta*-ständigen Methylgruppen statt eines Chromanons ein Cumaranon gebildet werde.

Das Hauptprodukt der Reaktion bildete ein gelbes Öl, das bei 163—166° unter 17 mm Druck überging und alsdann größtenteils erstarrte. In reinem Zustand bildete der Körper farblose Krystalle vom Schmelzp. 71—72°, die gegen Laugen indifferent waren. Es lag also wiederum kein ungesättigtes Keton, sondern ein Chromanon oder Cumaranon vor. Da die Substanz ein *Mono-p-nitrophenylhydrazon* — Schmelzp. 210—211° — und, wenn auch langsam, ein *Monosemicarbazon* — Schmelzp. 198—199° — gab, so war kein Zweifel, daß die Verbindung als das *2,2,5,7-Tetramethylchromanon* (I) anzusehen war.

I. 

II. 

Digitized by Google

Aus den Mutterlaugen wurde neben weiteren Mengen des gleichen Körpers schließlich eine geringe Menge eines Öls erhalten, das anscheinend mit Semicarbazid nicht reagierte und daher möglicherweise das isomere *1-Isopropyl-3,5-dimethylcumaranon* (II) sein konnte. Mit p-Nitrophenylhydrazin lieferte die Substanz ein schwarzrotes Öl, das nach eintägigem Stehen zu einem zähen Harz erstarrte, aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

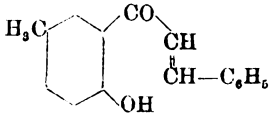
Um trotzdem vielleicht eine Identifizierung des Produktes zu ermöglichen, stellte man durch Kondensation von *sym. m-Xylenolmethyläther* mit *α-Bromisobutyrylbromid* das *1-Isopropyl-3,5-dimethylcumaranon* dar. Dieses ist ein farbloses Öl, das bei 156° unter 20 mm Druck siedet.

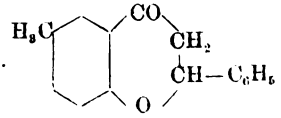
Mit *Semicarbazid* reagiert das Keton, wie zu erwarten war, nicht; aber auch mit *p-Nitrophenylhydrazin* konnte kein gut charakterisiertes Derivat gewonnen werden, sondern es entstand schließlich ein ähnliches dunkles Harz, wie aus dem anderen Produkt.

Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß neben dem Tetramethylchromanon etwas von dem isomeren Cumaranon entstanden ist, wenn auch ein sicherer Beweis dafür fehlt. Auf jeden Fall ist aber die Menge des etwa gebildeten Cumaranons so gering, daß sie gegenüber dem Hauptprodukt nicht in Betracht kommt.

III. 6-Methylflavanon.

Für die bisherigen Versuche waren ausschließlich solche halogenierte oder ungesättigte gemischte Ketone verwendet worden, deren Seitenkette den Rest einer aliphatischen Säure darstellte. Um den Einfluß eines aromatischen Substituenten auf die Ringbildung zu prüfen, untersuchte man das *Benzal-o-aceto-p-kresol* (I).

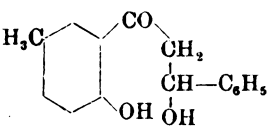
I. 

II. 

Digitized by Google

Der Körper bildet sich glatt, wenn man o-Aceto-p-kresol und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch starke Natronlauge bei 50° kondensiert, ist als Chalkon orangefarbig und schmilzt bei 111°. Schon aus seiner Entstehungsweise geht hervor, daß er im Gegensatz zu den entsprechenden ungesättigten Ketonen mit rein aliphatischer Seitenkette durch Laugen nicht in eine bicyclische Verbindung übergeführt wird. Auch andere Umlagerungsversuche scheiterten. Andererseits aber genügen kleine Abweichungen in den Versuchsbedingungen, um an Stelle des Chalkons oder neben ihm das bereits bekannte *6-Methylflavanon* (II) entstehen zu lassen. Namentlich erhält man diese Substanz, wenn man die Kondensation bei niedrigerer Temperatur oder mit weniger konzentrierter Lauge durchführt, doch ist es uns nicht gelungen Bedingungen aufzufinden, unter denen das Flavanon regelmäßig als einziges Reaktionsprodukt auftritt. (Näheres vgl. im experimentellen Teil.)

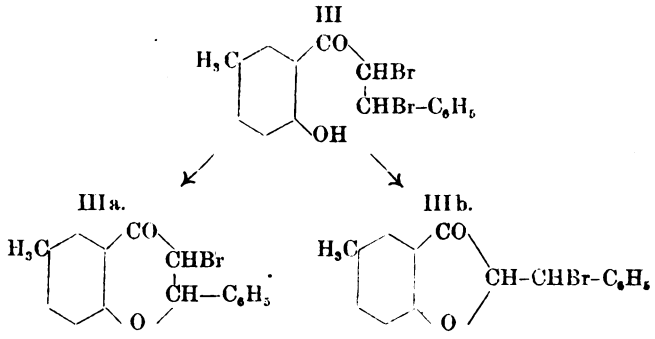
Der Verlauf der Reaktion hängt somit lediglich davon ab, in welcher Weise das zunächst entstandene *Aldol*



Wasser abspaltet. Ist der Austritt von Wasser erfolgt, so hat man beständige Produkte vor sich. Beim Flavanon ist dies selbstverständlich, während beim Chalkon die an sich denkbare nachträgliche Umwandlung zum bicyclischen Gebilde durch den chemischen Charakter des Phenyls oder dessen Raumerfüllung verhindert wird.

Unter diesen Umständen war es von Interesse zu untersuchen, ob aus dem *Dibromid des Chalkons* durch Entziehung von einem Molekül Bromwasserstoff in Derivat eines *Flavanons* oder eines *Cumaranons* entsteht:

Digitized by Google



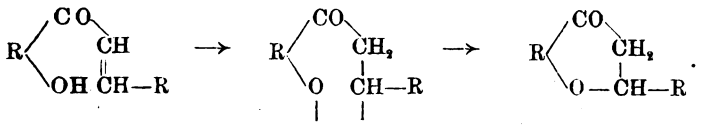
Das *Dibromid*, ein citronengelber Körper vom Schmelzpunkt 151—152°, kann leicht durch Anlagerung von Brom an das freie Chalkon gewonnen werden, ohne daß gleichzeitig Substitution in der Phenolhälfte des Moleküls erfolgt. Ebenso glatt verläuft die Abspaltung von Bromwasserstoff, wenn man das Bromid mit einem Äquivalent Natronlauge behandelt. Hierbei entsteht ein farbloser Körper vom Schmelzp. 130°, der auch durch vorsichtige Bromierung des 6-Methylflavanons erhalten werden kann, also die Verbindung IIIa darstellt.

Somit überwiegt auch in diesem Fall die Neigung zur Bildung eines *Sechsrings*. Wie weit dies mit den Beobachtungen im Einklang steht, die v. Kostanecki und seine Mitarbeiter auf diesem Gebiet gemacht haben, ist von Hrn. L. Anschütz näher untersucht worden; es soll darüber demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

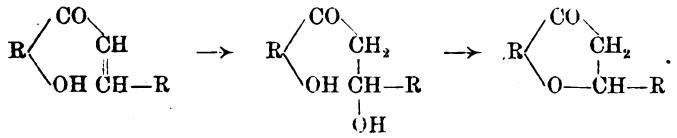
IV. Versuche zur Aufklärung des Ringschlusses bei o-Oxyketonen mit ungesättigter Seitenkette.

Zur Erklärung der Umlagerung, die o-Oxyketone mit ungesättigter Seitenkette unter dem Einfluß von Alkali erleiden können, bieten sich, wie bereits in der ersten dieser Mitteilungen kurz angedeutet wurde, zwei Möglichkeiten. Erstens kann man annehmen, daß der Vorgang katalytischer Natur ist, das Hydroxylwasserstoffatom also unmittelbar in die Seitenkette wandert und hierbei an das α-ständige Kohlenstoffatom tritt:

Digitized by Google

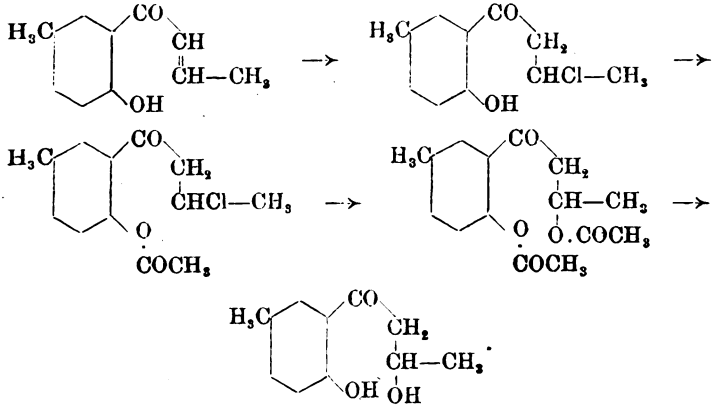


Oder man kann sich vorstellen, daß sich bei dem Prozeß zunächst Wasser an die Doppelbindung in der Seitenkette anlagert, und dann durch Abspaltung von Wasser der neue Ring zustande kommt:



Diese zweite Hypothese setzt voraus, daß die als Zwischenprodukte angenommenen β-Oxyketone in Gegenwart von Alkali wenig oder gar nicht beständig sind. Um die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, haben wir versucht eine derartige Verbindung darzustellen.

Als Ausgangsmaterial wurde das *o-Crotonyl-p-kresol* gewählt, das auf folgendem Wege in den gewünschten Alkohol übergeführt werden sollte:

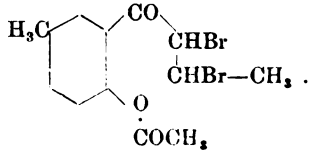


Die Anlagerung von Salzsäure an das ungesättigte Keton ging beim Einleiten von Chlorwasserstoff in dessen eisessigsaure Lösung glatt vor sich und führte zum *o-[β-Chlorbutyro]-p-kresol*, das bei 66—67° schmilzt. Die

Digitized by Google

Acetylierung dieser Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gelang nicht regelmäßig, denn statt des erwarteten Acetats bildete sich manchmal unter Wiederabspaltung von Salzsäure das *2,6-Dimethylchromanon.* In einfachster Weise gelangte man dagegen zu der gewünschten *Acetylverbindung*, als man das Crotonylkresol mit Acetylchlorid längere Zeit kochte, oder — besser — im Rohr auf 100° erhitzte: Acetylierung und Anlagerung von Chlorwasserstoff fanden hierbei in einer Operation statt. Die Substanz ist ein fester, farbloser Körper vom Schmelzp. 86—87°.

Der nächste Schritt: Ersatz des Chloratoms durch den Rest $-O.COCH_3$, glückte nicht, denn als man das gechlorte Keton unter verschiedenen Bedingungen mit Natrium- oder Silberacetat behandelte, entstand regelmäßig in der Hauptsache die *Acetylverbindung* des *Crotonylkresols*; es wurde also im wesentlichen durch jene Agenzien Chlorwasserstoff in der Seitenkette abgespaltet. Bewiesen wurde dieser Reaktionsverlauf dadurch, daß man das erhaltene ölige Produkt mit Brom versetzte, wobei sich das bei 79,5—80,5° schmelzende *Dibromid*



bildete. Auch als man das Chlorderivat mit feuchtem Silberoxyd schüttelte, erhielt man wieder das Acetat des ungesättigten Ketons.

Schließlich versuchte man unmittelbar zu dem fraglichen Ketophenolalkohol zu gelangen, indem man auf das freie, in Aceton gelöste β-Chlorbutyro-p-kresol bei gewöhnlicher Temperatur Silberoxyd einwirken ließ. Hierbei wurde jedoch lediglich das *Crotonylkresol* zurückgebildet.

Wenn auch die Darstellung des gewünschten Alkohols nicht gelungen ist, so läßt sich doch aus den skiz-

Digitized by Google

zierten Versuchen ein gewisser Schluß auf den Mechanismus der hier in Frage stehenden Ringbildung ziehen. Das in β-Stellung chlorierte Keton ist an sich ein völlig beständiger Körper; sein Chloratom ist leicht beweglich, verrät aber keine ausgeprägte Neigung, sich mit dem Hydroxylwasserstoff zu vereinigen, sondern tritt lieber zusammen mit einem benachbarten α-ständigen Wasserstoffatom aus. Man darf daher annehmen, daß sich eine analog gebaute Hydroxylverbindung ähnlich verhalten würde, d. h. daß auch sie eine gewisse Beständigkeit besitzen und weniger zum Ringschluß als zur Bildung einer Doppelbindung neigen würde. Dann ist es aber nicht gerade wahrscheinlich, daß der Weg vom ungesättigten Keton zum Chromanon über derartige Verbindungen führt; man wird daher eher geneigt sein, in diesem Vorgang eine atomistische Umlagerung zu erblicken, um so mehr als für die Umwandlung, die bei der Destillation stattfindet, diese Vorstellung allein in Betracht kommen kann.

Experimenteller Teil.

1. 2,5,7-Trimethylchromanon und 1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon.

2,5,7-Trimethylchromanon. 17,5 g (1 Molgew.) *sym.* m-Xylenolmethyläther, 15 g (1 Molgew.) Crotonylchlorid und 2 × 19,5 g (2 Molgew.) Aluminiumchlorid ließ man in bekannter Weise in Schwefelkohlenstoff aufeinander einwirken. Die Zersetzung der Aluminiumverbindung durch Eis und konz. Salzsäure verlief sehr stürmisch. Das ausgeschiedene rotbraune Öl wurde in Äther mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann vom Äther befreit. Da es selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde, destillierte man es im Vakuum. Nach einem kleinen Vorlauf, der zwischen 92° und 94° überging und aus unverändertem Xylenolmethyläther bestand, destillierte die ganze Menge bis auf einen geringen harzigen Rückstand unter einem Druck von 23 mm bei 172—174° über. Als das gelbe ölige Destillat in wenig

Digitized by Google

heißem Alkohol gelöst wurde, krystallisierte der Körper beim Abkühlen aus und war nach nochmaligem Umkrystallisieren rein.

Seidenglänzende, kleine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 66—67°. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln mehr oder weniger leicht löslich.

0,1314 g gaben 0,3633 CO_2 und 0,0901 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gef.
C	75,7	75,4
H	7,4	7,7

Semicarbazon. Als ein Gemisch des Ketons mit den 3fach molekularen Mengen von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 40—50° stehen blieb, begann nach einigen Stunden die Abscheidung von Krystallen und war nach ungefähr 24 Stunden vollendet. Zur Reinigung wurde der Körper mit Methylalkohol ausgekocht.

Das Semicarbazon ist ein krystallinisches weißes Pulver und löst sich in Alkohol und Eisessig mäßig leicht, in Methylalkohol schwer. Mäßig rasch erhitzt, schmilzt es bei 219—220° unter Zersetzung, erweicht jedoch vorher etwas.

0,1580 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_2N_3$	Gef.
N	17,0	17,2

p-Nitrophenylhydrazon. 0,1 g Keton und 0,3 g salzsaures p-Nitrophenylhydrazin kochte man in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad. Schon nach wenigen Minuten fielen feine, rote Nädelchen aus, die man abfiltrierte und nacheinander mit heißer verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol wusch. Dieses Rohprodukt war bereits rein, denn Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und wenig Aceton änderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

Orangerote, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Aceton; in den sonstigen gebräuchlichen organischen Mitteln schwer löslich. Schmelzp. 230—231° bei mäßig raschem Erhitzen.

Digitized by Google

0,1419 g gaben 16,5 ccm Stickgas bei 13,5° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{19}O_3N_3$	Gef.
N	12,9	13,4

1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon. 29,5 g (1 Molgew.) *sym.* m-Xylenolmethyläther und 50 g (1 Molgew.) α-Brombutyrylbromid in 250 ccm Schwefelkohlenstoff wurden allmählich mit 29 g (1 Molgew.) Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion setzte erst ein, als bereits eine größere Menge Chlorid zugefügt war, verlief dann aber regelmäßig und wurde durch 6stündiges gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise.

Da man auf die Isolierung des zunächst entstehenden und zum Teil vielleicht noch vorhandenen α-Brombutyroxylenols keinen Wert legte, schüttelte man das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbliebene Öl sogleich auf der Maschine in Petroläther mit Claisenscher Kalilauge, bis in ihm kein Halogen mehr nachzuweisen war. Man hob darauf die petrolätherische Schicht ab, trocknete über Natriumsulfat, verjagte den Petroläther und destillierte den öligen Rückstand im Vakuum. Das Produkt siedete unter 15 mm bei 148° bis 157°. Da dieses Intervall für eine einheitliche Verbindung zu groß war, verwandelte man den Körper in das Acetat seiner Enolform (s. unten) und verseifte nach erfolgter Reinigung diese Substanz durch mehrstündiges Kochen mit der doppelt-molekularen Menge alkoholischer Natronlauge. Das in gebräuchlicher Weise abgeschiedene, gewaschene und getrocknete Verseifungsprodukt ging bei der Destillation vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb zweier Grade über, war also nunmehr rein.

Das *1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon* ist ein farbloses Öl, das unter 18 mm Druck bei 152—154° siedet.

0,1620 g gaben 0,4484 CO_2 und 0,1072 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gef.
C	75,8	75,5
H	7,4	7,4

Digitized by Google

$d_4^{20,5} = 1{,}0667$. — $d_4^{20} = 1{,}067$. — $n_\alpha = 1{,}53689$, $n_D = 1{,}54240$, $n_\beta = 1{,}55907$, $n_\gamma = 1{,}57403$ bei 20,5°. — $n_D^{20} = 1{,}5426$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{19}H_{14}O^cO''F_3$ (190,11)	53,14	53,47	1,10	1,78
Gef.	55,65	56,12	1,90	3,16
EM	+2,51	+2,65	+0,80	+1,38
EΣ	+1,32	+1,39	+73%	+78%

Für ähnlich gebaute Cumaranone waren früher[1]) folgende Mittelwerte der spezifischen Exaltationen gefunden worden:

$E\Sigma_\alpha = +1{,}37$, $E\Sigma_D = +1{,}48$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +86\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +97\%$.

Wie man sieht, schließt sich das neue Cumaranon in seinem Brechungsvermögen den anderen gut an, während sein Zerstreuungsvermögen etwas geringer ist.

Daß das Keton mit *Semicarbazid* unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht oder äußerst langsam reagiert, wurde bereits im allgemeinen Teil gesagt.

p,p'-Dinitroosazon des Äthyl-sym.-m-xylenyldiketons. 0,5 g Äthyldimethylcumaranon und 1,25 g salzsaures p-Nitrophenylhydrazin wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung gekocht. Nach etwa 4 Stunden schied sich ein orangerotes krystallinisches Pulver ab, das abgesaugt, mit Alkohol und darauf mit verdünnter heißer Salzsäure gewaschen und schließlich mit Alkohol ausgekocht wurde.

Das Osazon löst sich leicht in Aceton; sehr schwer in den übrigen gebräuchlichen organischen Mitteln. Schmelzp. 246°.

0,1451 g gaben 0,3222 CO_2 und 0,0675 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{24}O_5N_6$	Gef.
C	60,5	60,6
H	5,1	5,2

1-Äthyl-3,5-dimethyl-2-acetoxycumaron. Zur Überführung des Äthyldimethylcumaranons in diese Acetylverbindung kochte man es 4 Stunden mit der 5fachen Menge Acetylchlorid, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte, verjagte darauf das Acetylchlorid und destillierte den Rückstand im Vakuum.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 116 (1919).

Digitized by Google

Der Körper ist ein farbloses Öl, das unter 23 mm Druck bei 175—179° siedet.

0,1524 g gaben 0,4047 CO_2 und 0,0953 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$	Gef.
C	72,4	72,5
H	6,9	7,0

II. 2,2,5,7-Tetramethylchromanon und 1-Isopropyl-3,5-dimethylcumaranon.

2,2,5,7-Tetramethylchromanon. Zu einem Gemisch von 19 g *sym.* m-Xylenolmethyläther (1 Molgew.) und 13,7 g β,β-Dimethylacrylsäurechlorid (1 Molgew.) in Schwefelkohlenstoff gab man nacheinander 2 × 15,4 g Aluminiumchlorid (2 Molgew.). Der Versuch wurde in der üblichen Weise durchgeführt; das Gleiche gilt für die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, das im Rohzustand ein gelbes Öl darstellte. Bei der Vakuumdestillation ging unter einem Druck von 17 mm ein kleiner Vorlauf bei 95° über, der unveränderter Xylenolmethyläther war; dann folgte die ganze Masse zwischen 163° und 166°. Das Destillat, das zum größten Teil erstarrte, wurde in wenig siedendem Alkohol aufgenommen; beim Erkalten schied sich der Körper in schönen farblosen Krystallen ab und war nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol rein.

Derbe, glasglänzende, flache Prismen vom Schmelzp. 71—72°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1515 g gaben 0,4252 CO_2 und 0,1110 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_2$	Gef.
C	76,4	76,6
H	7,9	8,2

Semicarbazon. Zur Darstellung des Semicarbazons diente der aus den Mutterlaugen gewonnene Teil des Ketons. Im ganzen wurden 11 g öliges Rohketon (1 Molgew.), 15,4 g salzsaures Semicarbazid (3 Molgew.) und 22 g krystallisiertes Natriumacetat (3 Molgew.) in

Digitized by Google

konzentrierter wäßrig-alkoholischer Lösung angesetzt Die Bildung des Semicarbazons erfolgte sehr langsam, denn erst nach 3tägigem Stehen in lauer Wärme begann eine spärliche Abscheidung von Krystallen, die dann rascher zunahm und nach weiteren 2 Tagen beendet war. Zur Reinigung wurde das Produkt mit Alkohol gewaschen und zweimal aus diesem Mittel umkrystallisiert.

Glasglänzende, flache Nadeln, die bei 198—199° schmelzen, wenn langsam erhitzt wird. In Alkohol mäßig löslich; unlöslich in Laugen.

0,1384 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 14° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{19}O_3N_3$	Gef.
N	16,1	16,2

p-Nitrophenylhydrazon. Der Körper schied sich schon nach wenigen Minuten in roten Nädelchen ab, als eine alkoholisch-wäßrige Lösung des Ketons mit der 3fach molekularen Menge salzsauren p-Nitrophenylhydrazins auf dem Wasserbade gekocht wurde. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und verdünnter heißer Salzsäure krystallisierte man die Substanz aus einem Gemisch von Alkohol und wenig Aceton um.

Derbe, ziegelrote Prismen vom Schmelzp. 210—211° bei mäßig raschem Erhitzen. Leicht löslich in Aceton, schwerer in den anderen organischen Mitteln.

0,1416 g gaben 15,3 ccm Stickgas bei 13,5° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	12,4	12,5

1-Isopropyl-3,5-dimethylcumaranon. Der Körper wurde aus 34 g *sym.* m-Xylenolmethyläther (1 Molgew.), 31 g α-Bromisovalerylbromid (1 Molgew.) und 35 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) in der üblichen Weise dargestellt. Die Zersetzung der Aluminiumverbindung durch Salzsäure erfolgte sehr langsam, so daß durch gelindes Erwärmen nachgeholfen werden mußte. Das Rohprodukt, ein gelbes Öl, kochte man, um noch vorhandenes halogeniertes Keton in das Cumaranon überzuführen, 4 Stunden

Digitized by Google

mit einer alkoholischen Lösung von 60 g Natriumacetat. Das so erhaltene Produkt ging unter 18 mm Druck zwischen 152° und 165° über, und enthielt noch Halogen. Es wurde daher in petrolätherischer Lösung mehrere Stunden mit Claisenscher Kalilauge auf der Maschine geschüttelt. Darnach war die Substanz völlig halogenfrei und siedete unter 20 mm Druck bei 154—157° davon der weitaus größte Teil konstant bei 156°.

Das *1-Isopropyl-3,5-dimethylcumaranon* ist ein farbloses Öl, das unter den gewöhnlichen Bedingungen weder mit Semicarbazid noch mit p-Nitrophenylhydrazin reagiert.

0,1616 g gaben 0,4524 CO_2 und 0,1132 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_2$	Gef.
C	76,4	76,4
H	7,9	7,8

$d_4^{21,0} = 1,0472$. — $d_4^{20} = 1,048$ — $n_\alpha = 1,53396$, $n_D = 1,53955$, $n_\beta = 1,55610$, $n_\gamma = 1,57256$ bei 21,0°. — $n_D^{20} = 1,5400$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O$	57,73	58,09	1,17	1,89
Gef.	60,59	61,12	2,08	3,60
EM	+2,86	+3,03	+0,91	+1,71
EΣ	+1,40	+1,49	+78%	+90%

Die gefundenen spezifischen Exaltationen stimmen befriedigend mit den früher für die Cumaranone ermittelten „Normalwerten" überein (vgl. oben).

III. Benzal-o-aceto-p-kresol und 6-Methylflavanon.

Benzal-o-aceto-p-kresol. Der Körper wurde entsprechend der Vorschrift, die Feuerstein und v. Kostanecki[1]) für die Darstellung des Benzal-o-oxyacetophenons gegeben haben, gewonnen. Beispielsweise versetzte man eine Lösung von 10 g o-Aceto-p-kresol und 10 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol mit 20 g 50prozentiger Natronlauge und erwärmte das Gemisch mehrere Stunden auf 50°, bis die dunkelrote Lösung zu einem dicken Krystallbrei erstarrt war. Durch Salzsäure

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 715 (1898).

Digitized by Google

setzte man das Chalkon aus seinem Natriumsalz in Freiheit und krystallisierte die gelben Flocken aus Methylalkohol um.

Bei genauer Einhaltung dieser Vorschrift, namentlich der angegebenen Temperatur, erhält man das *Chalkon* regelmäßig in guter Ausbeute und in reinem Zustand. Weicht man von ihr ab, so tritt neben dem Chalkon oder an seiner Stelle das *6-Methylflavanon* auf. Bei einem Versuch, bei dem man die Versuchsbedingungen nicht wissentlich geändert, vielleicht aber bei etwas anderer Temperatur gearbeitet hatte, entstand fast ausschließlich das Flavon, doch konnte dieser einheitliche Verlauf der Reaktion trotz vieler Versuche nicht wieder erzielt werden, mochte man 50prozentige Lauge bei Zimmertemperatur oder bei 0°, oder 8prozentige Lauge bei 20° oder 50° einwirken lassen. Stets erhielt man, wie schon früher[1]), Gemische der beiden Substanzen in wechselndem Mengenverhältnis, aus denen das Flavanon nach dem seinerzeit angegebenen Verfahren isoliert werden konnte. Wählte man die Temperatur bei der Kondensation zu hoch, so traten andere Umsetzungen ein.

Das *Benzal-o-aceto-p-kresol* bildet derbe, orangefarbige, anscheinend rhombische Krystalle und schmilzt bei 111°. In Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, schwerer in Methylalkohol und Benzin. Mit konzentrierter, alkoholhaltiger Natronlauge gibt es ein schwer lösliches Salz, das durch Wasser gespaltet wird.

0,1989 g gaben 0,5866 CO_2 und 0,1057 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gef.
C	80,6	80,5
H	5,9	5,9

Dibromid. In Schwefelkohlenstoff nimmt das Chalkon glatt 1 Molekül Brom auf; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Anlagerungsprodukt als citronen-

[1]) Auwers und K. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4240 (1908).

Digitized by Google

gelbe krystallinische Masse zurück, die man mit Petroläther verreibt und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Hellgelbe, hexagonale Prismen vom Schmelzp. 151° bis 152°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff; ziemlich schwer in Methylalkohol und Benzin.

0,1520 g gaben 0,1434 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2Br_2$	Gef.
Br	40,2	40,2

3-Brom-6-methylflavanon. Zu einer Lösung des Dibromids in warmem Alkohol ließ man die einem Äquivalentgewicht entsprechende Menge $^n/_{10}$-Natronlauge zutropfen. Beim Erkalten schied sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes aus; der Rest wurde aus dem Filtrat mit Wasser ausgespritzt.

Der Körper krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden, weißen Blättchen, die bei 130° schmelzen. In Alkohol und Äther ist er leicht löslich, schwerer in Methylalkohol und Benzin.

0,1521 g gaben 0,0898 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2Br$	Gef.
Br	25,2	25,1

Dieselbe Verbindung erhielt man, als man zu einer Lösung des *6-Methylflavanons* vom Schmelzp. 106—107° in Schwefelkohlenstoff die äquimolekulare Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzufließen ließ. Die Bromierung ging lebhaft vor sich, und der Verdunstungsrückstand war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein.

IV. Versuche zur Aufklärung des Ringschlusses bei o-Oxyketonen mit ungesättigter Seitenkette.

o-[β-Chlorbutyro]-p-kresol. In eine eiskalte Lösung von o-Crotonyl-p-kresol in der 5fachen Menge Eisessig leitete man bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Das Anlagerungsprodukt schied sich dabei in weißen Nädel-

Digitized by Google

chen aus, die aus Leichtbenzin vom Siedep. 80—90° umkrystallisiert wurden.

Glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzp. 66—67°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0999 g verbrauchten 4,76 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Cl$	Gef.
Cl	16,7	16,9

Acetylverbindung des 3-Chlorbutyro-p-kresols. Ein Vorversuch, bei dem 1 g des gechlorten Ketophenols mit Essigsäureanhydrid gekocht wurde, lieferte das gewünschte Acetat der Verbindung. Als aber der Versuch in größerem Maßstab wiederholt wurde, fand Abspaltung von Chlorwasserstoff statt, so daß man als Reaktionsprodukt das *2,6-Dimethylchromanon* erhielt.

Es erwies sich daher zweckmäßiger, die Acetylierung durch Acetylchlorid zu bewirken, und zwar ausgehend vom *Crotonylkresol*, wobei der während der Umsetzung gebildete Chlorwasserstoff sich sofort an die Doppelbindung anlagert. Beispielsweise kochte man 5 g des ungesättigten Ketons mit der 5fachen Menge Acetylchlorid 3 Stunden unter Rückfluß, verjagte das überschüssige Acetylchlorid und fügte zu dem Rückstand vorsichtig unter Eiskühlung Wasser. Es bildete sich eine milchige Emulsion, die bald krystallinisch erstarrte, worauf das Produkt aus Methylalkohol umkrystallisiert werden konnte. Der Körper erwies sich als das Acetat des Chlorbutyrokresols, jedoch verlief die Umsetzung nicht immer so glatt. Regelmäßig in guter Ausbeute wurde dagegen die Verbindung gewonnen, wenn das Crotonylkresol mit der 5fachen Menge *reinen*, salzsäurefreien Acetylchlorids einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt wurde; dieses Verfahren ist daher am meisten zu empfehlen.

Der Körper bildet kleine, weiße, glasglänzende, flache Prismen, schmilzt bei 86—87° und löst sich leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Methylalkohol.

Digitized by Google

0,1854 g verbrauchten 7,33 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3Cl$	Gef.
Cl	13,9	14,0

Versuche zur Darstellung des Diacetats vom β-Oxybutyro-p-kresol. Um in der Acetylverbindung des β-Chlorbutyrokresols das Chlor durch den Rest —O.$COCH_3$ zu ersetzen, kochte man die Substanz in absolut-alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Kaliumacetat. Die Umsetzung ging sehr rasch vor sich, denn es fiel sofort Chlorkalium in reichlicher Menge aus, und nach kurzer Zeit war die Reaktion beendet. Nach dem Abdestillieren des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein gelbliches Öl ab, das unter 21 mm bei 186° bis 189° siedete.

Die spektrochemischen Konstanten ließen ohne weiteres erkennen, daß das Produkt zum größten Teil nicht aus dem gewünschten Diacetat des Dioxyketons, sondern aus der *Acetylverbindung* des *Crotonyl-p-kresols* bestand. Bestätigt wurde dies durch eine Titration mit Brom in Schwefelkohlenstoff, bei der das Produkt 90 Proz. der für das reine ungesättigte Acetat berechneten Menge Brom aufnahm.

Das bei dieser Gelegenheit gewonnene *Dibromid*

$$CH_3.CO.O\!>\!C_6H_4\!-\!CO\!-\!CHBr\!-\!CHBr\!-\!CH_3$$

krystallisiert aus Leichtbenzin in kleinen, glasglänzenden, flachen Prismen vom Schmelzp. 79,5—80,5° und ist in den meisten Mitteln leicht löslich.

0.1487 g verbrauchten 7,89 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3Br_2$	Gef.
Br	42,3	42,4

Ein Versuch, bei dem statt Kaliumacetat *Silberacetat* verwendet wurde, verlief in ähnlicher Weise.

Ebensowenig führte ein Versuch zum Ziel, bei dem das Acetat des Chlorbutyrokresols 1 Tag in alkoholischer Lösung mit *feuchtem Silberoxyd* geschüttelt wurde. Der größte Teil des Ausgangsmaterials wurde

Digitized by Google

unverändert zurückgewonnen; daneben war ein ungesättigtes Produkt entstanden, das nicht näher untersucht wurde.

Als dieser Versuch mit dem *freien* β-Chlorbutyro-p-kresol wiederholt wurde, schied sich aus der vom Halogensilber abfiltrierten Lösung beim Eindunsten reines *Crotonyl-p-kresol* ab.

IV. Über Bildung und Sprengung von sauerstoffhaltigen Fünf- und Sechsringen;

von *K. v. Auwers.*

In den drei vorstehenden Mitteilungen sowie in einer Reihe früherer Veröffentlichungen[1]) sind zahlreiche Einzelbeobachtungen über die Bildung von Cumarananonen, Chromanonen und Oxyhydrindonen niedergelegt worden; desgleichen wurde über das Verhalten dieser Substanzen bei Spaltungsversuchen berichtet. In den folgenden Zeilen sollen die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten kurz zusammengestellt werden, damit die bisher ermittelten gesetzmäßigen Zusammenhänge auf diesem Gebiet klarer hervortreten und zugleich erkannt werden kann, nach welchen Richtungen hin diese Untersuchungen noch weiter ausgebaut werden müssen.

Für die *Bildung* der bicyclischen Substanzen aus den monocyclischen Ausgangsmaterialien dienten zwei Wege:

1. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Ketophenolen durch Zusammentreten von α- oder β-ständigem Halogen mit dem Wasserstoff des phenolischen Hydroxyls;

2. Umlagerung von Ketophenolen mit einer Doppelbindung in α,β-Stellung.

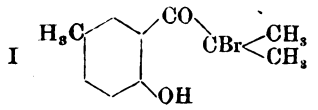
Im ersten Fall ist die Struktur der entstehenden bicyclischen Verbindung, wenn nur *ein* Halogenatom im

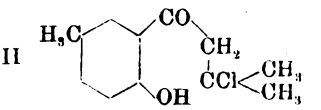
---

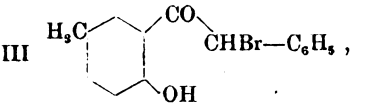
[1]) Diese Annalen **405**, 243 (1914). Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4233 (1908); **44**, 3692 (1911); **47**, 2334, 2585, 3292 (1914); **48**, 85 (1915); **49**, 809, 2410 (1916); **50**, 1149, 1585 (1917); **52**, 77, 92 (1919).

Digitized by Google

Ausgangsmaterial vorhanden ist, durch dessen Stellung bestimmt, und in der Mehrzahl der Fälle entstehen Fünfring und Sechsring mit gleicher Leichtigkeit. Von dieser Regel bildet das *α-Bromisobutyro-p-kresol* (I)







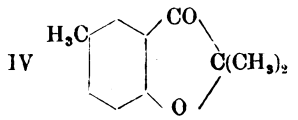
eine sehr bemerkenswerte Ausnahme, da es auf keine Weise in ein dreifach methyliertes Cumaranon übergeführt werden konnte. Dagegen lieferte das ähnlich gebaute *β-Chlorisovalero-p-kresol* (II) mit Alkali ohne jede Schwierigkeit ein Trimethylchromanon. Das endständige *gem.* Dimethyl kann somit wohl die Bildung des Fünfringes, nicht aber die des Sechsringes verhindern.

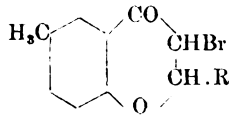
Wenn auch diese Tatsache vorläufig vereinzelt dasteht, so ist doch kaum zu bezweifeln, daß man ihr bei analogen Verbindungen mit *gem.* Dialkylgruppen wiederbegegnen wird. Ferner sei schon jetzt bemerkt, daß nach Beobachtungen von Hrn. W. Thies auch das *α-Bromphenylaceto-p-kresol* (III) seiner Umwandlung in das zugehörige Cumaranon Widerstand entgegensetzt; näheres soll darüber demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

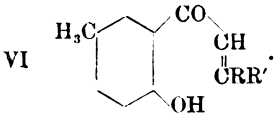
Das unterschiedliche Verhalten der beiden Verbindungen I und II wird durch den räumlichen Bau ihrer Seitenketten bedingt sein, indem vermutlich im ersten Fall die beiden Methylgruppen das Bromatom vom Hydroxylwasserstoff abdrängen, während im zweiten die längere, gelenkigere Kette eine Lage annehmen kann, bei der eine Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff erfolgen kann. Auf eine geringere Neigung zur Bildung des Fünfrings an sich darf man daher aus diesen Tatsachen nicht ohne weiteres schließen. Darum braucht es auch nicht

Digitized by Google

aufzufallen, daß das *1,1,4-Trimethylcumaranon* (IV), wenn es einmal auf anderen Wegen hergestellt ist, eine durchaus beständige Verbindung ist, deren Fünfring sich, wenn überhaupt, nur sehr schwer aufsprengen läßt.







Daß indessen ceteris paribus aus diesen halogenierten Ketonen doch Gebilde mit einem zweiten Sechsring leichter entstehen als solche mit einem Fünfring, zeigt das Verhalten der *α,β-Dibromderivate* gegen *Laugen*, da bei dieser Reaktion in der Regel ausschließlich oder ganz überwiegend einfach gebromte *Chromanone* und *Flavanone* (V) gebildet werden. Nur wenn vorzeitig Bromwasserstoff in der Seitenkette abgespaltet wird, treten Cumaranonderivate als Reaktionsprodukte auf, wie an anderer Stelle genauer dargelegt werden soll.

Ganz im Einklang mit dem oben Hervorgehobenen steht die Tatsache, daß die *Ketophenole mit ungesättigter Seitenkette* (VI) gleichfalls ausgesprochen zur *Chromanonbildung* neigen und nur unter besonderen Reaktionsbedingungen in Substanzen mit einem Fünfring, in diesem Fall Oxyhydrindone, übergeführt werden können.

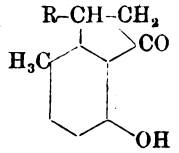
Das meiste Interesse verdient hier die Umlagerung der ungesättigten Ketone in Chromanone unter dem Einfluß von *Alkali*. Nach den bisherigen Versuchen ist es, wie auseinandergesetzt wurde, nicht wahrscheinlich, daß hierbei eine Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser in der Seitenkette anzunehmen ist, vielmehr hat man es hier anscheinend mit einer katalytischen Wirkung des Alkalis zu tun. Der Prozeß verläuft schon in der Kälte quantitativ ohne Bildung von Nebenprodukten;

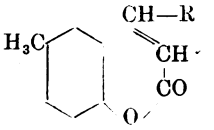
Digitized by Google

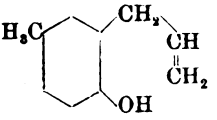
insbesondere entstehen bei ihm keine Cumaranone: die größere Neigung zur Bildung des Sechsrings tritt also scharf hervor. Um so bemerkenswerter ist die Tatsache, daß der Ringschluß unterbleibt, sobald am β-ständigen Kohlenstoff ein *aromatischer Rest* haftet, während eine *gem.* Dimethylgruppe nicht hinderlich ist. Ob dieser Unterschied auf die Raumerfüllung des Phenyls oder auf seine geringere Beweglichkeit oder auf seine chemische Natur zurückzuführen ist, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden; Versuche zur Aufklärung dieser Frage sollen angestellt werden.

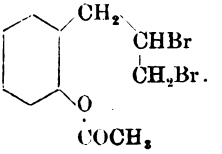
Auch beim Kochen der ungesättigten Ketone mit rein aliphatischer Seitenkette mit *Säuren* oder bei ihrer *Destillation* unter Atmosphärendruck findet glatte Umlagerung in *Chromanone* statt; der Fünfring der Cumaranone wird auch unter diesen Bedingungen nicht gebildet.

Anders wirkt scheinbar *Aluminiumchlorid.* Es ist gezeigt worden, daß bei der Kondensation von Phenoläthern mit den Chloriden ungesättigter Säuren nach der Friedel-Craftsschen Methode neben den ungesättigten Ketonen in wechselnden Mengen *Oxyhydrindone* (VII) entstehen. Zum Hauptprodukt der Reaktion werden diese Verbindungen, wenn man von den Phenylestern der ungesättigten Säuren (VIII) ausgeht und diese durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid nach dem Friesschen Verfahren in die ungesättigten Ketone umzulagern sucht.

VII 

VIII 

IX 

X 

Digitized by Google

In beiden Fällen muß man die Substanzen vom Typus des Crotonyl-p-kresols als Zwischenprodukte annehmen; die Isomerisierung dieser Verbindungen würde demnach unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids in anderer Weise verlaufen wie sonst. Indessen ist dieser Schluß nicht notwendig. Da bei den fraglichen Reaktionen Chlorwasserstoff entwickelt wird, ist es sehr wohl möglich, daß sich an das primär entstandene ungesättigte Keton dieses Gas anlagert, wobei das Chlor in die β-Stellung tritt. Daß aus dem so entstandenen gechlorten Keton jedoch das Chlor nicht mit dem Hydroxylwasserstoff, sondern mit Kernwasserstoff als Salzsäure wieder austritt, ist leicht verständlich, da es sich hier um eine Friedel-Craftssche Synthese handelt, bei der aromatisch gebundener Wasserstoff in erster Linie in Reaktion tritt. Solange keine Beobachtungen gemacht werden, die dieser Erklärung des Vorgangs widersprechen, wird man sie als die wahrscheinlichste ansehen dürfen. Die Entstehung der Oxyhydrindone widerspricht somit nicht der im übrigen vorwaltenden Tendenz zur Bildung des Sechsrings.

Andererseits darf man jedoch auch nicht diese bei *Ketonen* gemachten Feststellungen ohne weiteres verallgemeinern und auf andere Körpergruppen übertragen. Der Gedanke liegt nahe, daß ähnlich wie sich die ungesättigten Oxyketone in Chromanone umlagern, die entsprechenden *o-Allylphenole* (IX) in *Chromane* übergehen sollten, aber Claisen[1]) hat gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, sondern bei der Isomerisierung jener Verbindungen zu bicyclischen Substanzen *Cumaranderivate* entstehen. Ebenso stellte Claisen[2]) fest, daß die Einwirkung von Alkali auf das *Dibromid* des *o-Allylphenylacetats* (X) in letzter Linie zum *α-Methylcumaron* führt, also auch hier wieder der Fünfring leichter als der Sechsring gebildet

[1]) Diese Annalen **401**, 26 (1913).
[2]) Diese Annalen **418**, 84 (1919).

Digitized by Google

wird. Wegen der Wichtigkeit dieses Befundes hat Hr. L. Anschütz, wie hier vorweg mitgeteilt werden möge, ihn am Beispiel des *o-Allyl-p-kresoldibromids* nachgeprüft und völlig bestätigt gefunden.

Der Ersatz des *Carbonyls* in der Seitenkette durch eine *Methylengruppe* ändert also die Verhältnisse von Grund aus. Zur Erklärung dieses Gegensatzes könnte man annehmen, daß der Fünfring an sich das begünstigtere Gebilde darstelle, jedoch statt seiner der Sechsring infolge der größeren Beweglichkeit β-ständiger Halogenatome entstehen könne. Jedoch läßt sich diese Deutung nicht auf die Fälle anwenden, wo es sich um molekulare Umlagerungen handelt; auch spricht die im Verhältnis zu den Chromanonen geringere Festigkeit des Fünfrings im Cumaranon dagegen. So liegt die Vorstellung näher, daß die Lage der Seitenkette zum Kern sich verschieden gestaltet, je nachdem sie durch eine CO- oder CH_2-Gruppe mit diesem verbunden ist. Bei der Betrachtung am Modell erkennt man nämlich, daß es für das dritte Kohlenstoffatom der Seitenkette zwei Stellungen gibt: eine, in der die mit ihm verbundenen Substituenten in Nachbarschaft zum ersten Glied der Kette treten, und eine, in der sie von ihm abgewandt und dem Ring zugekehrt sind. Ist nun das erste Glied eine negative Carbonylgruppe, so wird das mit Halogen beladene oder durch die Doppelbindung negativ beeinflußte dritte Glied abgestoßen, und es kommt zur Bildung eines Sechsrings. Wird aber umgekehrt dieses Glied von einer am Kern haftenden positiven Methylengruppe angezogen, so befindet sich das zweite Glied der Kette in größerer Nähe des Kernes, und der Ringschluß führt zu einem Cumaranonderivat.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß die *Isomerisierung dieser ungesättigten Verbindungen* zu bicyclischen Substanzen im wesentlichen nicht durch die gleichen, sondern durch verschiedene Mittel bewirkt wird. Während geringe Mengen von Alkali in der Kälte die un-

Digitized by Google

gesättigten Ketone rasch und vollständig in Chromanone verwandeln, können o-Allyl- und o-Propenylphenole andauernd mit starken Laugen gekocht werden, ohne Ringschluß zu erleiden. Auch bei der Darstellung der Allylphenole durch Sieden der Phenolallyläther entstehen Cumarane meist nur als untergeordnete Nebenprodukte; die ungesättigten Ketone gehen dagegen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollkommen in Chromanone über. Umgekehrt sind es saure Mittel, die die Umlagerung der Allylphenole befördern, während sie gegenüber den ungesättigten Ketonen zwar nicht indifferent sind, in ihrer Wirkung aber hinter den Laugen weit zurückstehen.

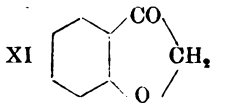
Die vielfach ausgesprochene Ansicht, daß Ringsysteme, die sich *leicht bilden*, entsprechend *schwer gesprengt* werden, gilt bekanntlich nicht ausnahmslos. Bei den hier besprochenen Verbindungen trifft sie insofern zu, als die *Chromanone*, die beim Wettbewerb um den Ringschluß vor den Cumaranonen bevorzugt sind, auch *der Öffnung des Ringes größeren Widerstand entgegensetzen.* Denn es ist bisher noch nicht gelungen, den sauerstoffhaltigen Ring eines Chromanons durch Semicarbazid oder p-Nitrophenylhydrazin aufzusprengen; und ebensowenig ist bisher bei diesen Substanzen ein Fall freiwilliger Ringöffnung durch Autoxydation bekannt geworden. Es hat sich daher auch noch keinerlei Einfluß von Substituenten auf die Leichtigkeit der Bildung oder die Festigkeit des Ringsystems bemerkbar gemacht. Die Chromanone übertreffen in dieser Hinsicht sogar die *Hydrindone*, deren nur aus Kohlenstoffatomen bestehender Fünfring zwar im allgemeinen gleichfalls durch einen hohen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet ist, von denen aber doch einzelne Vertreter durch Autoxydation in monocyclische Verbindungen übergehen.

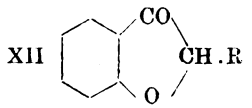
Weit interessanter als die Chromanone, die im wesentlichen nur durch die Art ihrer Bildungsweisen theoretische Bedeutung besitzen, sind die wandlungs-

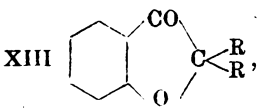
Digitized by Google

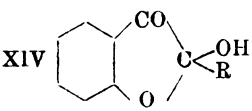
fähigeren *Cumaranone*, da bei ihnen gesetzmäßige Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Ringfestigkeit bestehen.

Am meisten in die Augen fällt der Einfluß, den der *Eintritt von Alkylen in die sauerstoffhaltige Molekülhälfte* bei diesen Körpern ausübt. Die *Stammsubstanzen* von der Form XI liefern nach den bisherigen Versuchen sämtlich mit Semicarbazid nur normale Semicarbazone,









unabhängig von Zahl und Art der im Benzolkern vorhandenen Substituenten. Auch Fälle von Autoxydation unter Ringsprengung kennt man vorläufig bei diesen Substanzen nicht. Erst das kräftig spaltend wirkende p-Nitrophenylhydrazin vermag den Furanring unter Bildung von Osazonen monocyclischer Ketoaldehyde aufzusprengen, jedoch auch nicht in allen Fällen.

Tritt *ein Alkyl* in den Fünfring ein (Formel XII), so wird dessen Festigkeit wesentlich geschwächt, denn in der Regel wird er in diesen Verbindungen schon durch Semicarbazid geöffnet, stets durch p-Nitrophenylhydrazin. Auch durch Autoxydation liefern manche dieser Körper monocyclische Umwandlungsprodukte, doch ist die Neigung hierzu bei den einzelnen Gliedern der Gruppe sehr ungleich ausgeprägt.

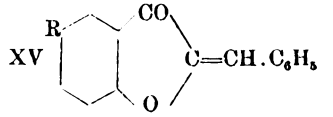
Die entgegengesetzte Wirkung ruft der Zutritt eines *zweiten Alkyls* hervor, denn die 1,1-Dialkylderivate (XIII) übertreffen an Beständigkeit noch die Stammkörper; eine Sprengung des sauerstoffhaltigen Ringes ist bis jetzt auf keine Weise bei einer dieser Verbindungen gelungen.

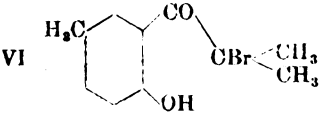
Man könnte geneigt sein, diese Widerstandsfähigkeit darauf zurückzuführen, daß die Raumerfüllung der

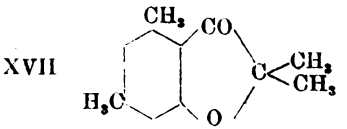
Digitized by Google

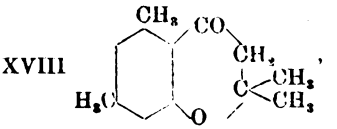
am Kohlenstoff 1 haftenden Substituenten den Angriff der spaltenden Reagenzien erschwert. Mit dieser Annahme läßt sich aber die Tatsache schwer vereinigen, daß durch Ersatz eines der beiden Alkyle durch *Hydroxyl* oder *Alkoxyl* Körper entstehen, die mit größter Leichtigkeit durch Semicarbazid und Nitrophenylhydrazin aufgespaltet werden. Nun wird zwar in der Regel die Haltbarkeit ringförmiger Gebilde durch Zutritt von Sauerstoff vermindert, aber andererseits entstehen *Oxycumaranone* vom Typus XIV, wie seinerzeit gezeigt worden ist, durch freiwillige Umlagerung der isomeren, meist sehr labilen monocyclischen o-Oxydiketone, so daß zweifellos eine starke Neigung zur Bildung dieser bicyclischen Oxyketone vorhanden ist. Hier liegen somit Erscheinungen vor, die in einem gewissen Gegensatz zueinander stehen und sich vorläufig noch nicht befriedigend erklären lassen.

Ebensowenig läßt sich zurzeit etwas Sicheres darüber aussagen, worauf der merkwürdige Einfluß von *Substituenten im Benzolkern* auf die Festigkeit des Furanrings beruht. Verhältnismäßig schwach wirken Substituenten in *ortho-* und *para*-Stellung zum Phenol- oder Ringsauerstoff, doch lockern sie immerhin deutlich den Zusammenhalt des Ringes, denn Benzalcumaranone mit *ortho-* oder *para*-Substituenten (XV)









lassen sich besonders leicht in *Flavonole* überführen, und *para*-substituierte Cumaranone leichter als *meta*-Derivate durch Ketonreagenzien *aufspalten*. Entsprechend erhält man bei der Einwirkung von Chloriden oder Bromiden halogenierter oder ungesättigter Säuren nicht sofort die

Digitized by Google

bicyclischen Verbindungen, sondern zunächst die betreffenden monocyclischen Ketone.

Viel ausgeprägter ist der Einfluß von *meta-Substituenten*, der besonders bei den Substanzen, die sich vom *sym.* m-Xylenol ableiten, hervortritt. Die beiden *meta*-ständigen Methylgruppen verhindern vollkommen die Umwandlung des betreffenden Benzalcumaranons in ein Flavonol; ebenso verhindern oder erschweren sie die Aufsprengung des Furanringes in den Cumaranonen durch Semicarbazid oder p-Nitrophenylhydrazin. Umgekehrt bewirken sie, daß sowohl der Ring des Cumaranons wie der des Chromanons bereits bei den Friedel-Craftsschen Synthesen mit *sym.* m-Xylenolmethyläther entsteht; selbst dann, wenn gleichzeitig vorhandene *ortho-* oder *para*-Substituenten oder ein *gem.* Dimethyl in der Seitenkette diesem Ringschluß entgegenwirken. So kann, um noch einmal daran zu erinnern, das *α-Bromisobutyro-p-kresol* (XVI) mit den üblichen Mitteln überhaupt nicht in ein Cumaranon verwandelt werden, während umgekehrt an Stelle des *α-Bromisobutyro-sym.-m-xylenols* und des *Crotonyl-sym.-m-xylenols* sofort das *1,1,3,5-Tetramethylcumaranon* (XVII) und das *2,2,5,7-Tetramethylchromanon* (XVIII) entstehen.

Auch bei anderen Reaktionen, die auf einen Ringschluß hinauslaufen, macht sich diese charakteristische Wirkung *meta*-ständiger Methylgruppen geltend; beispielsweise erhielten Simonis und Herovici[1]) aus *sym.* m-Xylenol und Methylacetessigester das betreffende *Tetramethylchromon* in erheblich größerer Ausbeute, als der durchschnittlichen Leistungsfähigkeit dieser Methode zur Darstellung von Chromonen entspricht.

Ob diese starke Wirkung der *meta*-Substituenten etwa auf sterischen Ursachen beruht, oder ob sie mit der Verteilung der Affinität in den verschiedenen Ringsystemen zusammenhängt, läßt sich noch nicht entscheiden,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 787 (1917).

Digitized by Google

doch sollen Versuche angestellt werden, die vielleicht diese Frage ihrer Lösung etwas näher bringen werden. Zu beachten ist auch, daß sich der Einfluß von *meta*-Substituenten keineswegs nur bei der Bildung und Zerstörung cyclischer Gebilde äußert, sondern auch mannigfach in anderer Weise hervortritt. Erinnert sei nur an die Sonderstellung, die das *sym.* m-Xylenol bei der Friedel-Craftsschen Synthese und anderen Reaktionen einnimmt[1]) und an die gesteigerte Kuppelungsfähigkeit, die meta-substituierten Phenolen und Phenoläthern eigentümlich ist.[2])

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, wie viele Faktoren bei dem hier behandelten Problem der Ringbildung und -sprengung mitsprechen, und wie wenig unsere heute gebräuchlichen Formeln ausreichen, um das gegensätzliche Verhalten scheinbar gleichartig gebauter Verbindungen verständlich zu machen. So wird man sich vorläufig damit begnügen müssen, weiteres Tatsachenmaterial zu sammeln, um wenn möglich einen tieferen Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse zu gewinnen.

---

[1]) Auwers u. Borsche, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1698 (1915).

[2]) Auwers und Michaelis, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1275 (1914); Auwers nnd Borsche, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1716 (1915).

(Geschlossen den 22. Mai 1920.)

Digitized by Google

Über die Isomerie der Formylphenylessigester.

Fünfte Abhandlung:[1])

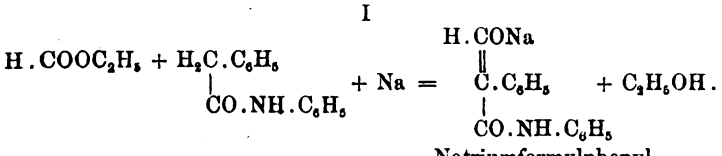
Über Anilid und Piperidid der Formylphenylessigsäure.

von *Wilhelm Wislicenus* und *Rudolf Erbe.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 15. Februar 1920.)

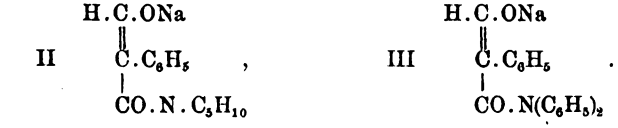
Anilid und *Piperidid* der *Formylphenylessigsäure* lassen sich durch Kondensation von Ameisensäureester mit Phenylessigsäureanilid bzw. -piperidid unter dem Einflusse von Natriummetall leicht darstellen, wobei zunächst die Natriumverbindung entsteht:



I

Natriumformylphenylessigsäureanilid

Um die entsprechende Synthese mit dem Piperidid der Phenylessigsäure ausführen zu können, mußte diese bisher noch unbekannte Verbindung neu dargestellt werden. Dies gelingt leicht durch Erhitzen von Phenylessigsäure oder ihrem Ester mit Piperidin auf 180 bis 200°. Das *Phenylessigsäurepiperidid* ist ein dickflüssiges Öl, das im Versuchsteil näher beschrieben wird. Mit Ameisensäureester und Natrium kondensiert es sich ebenso leicht wie das Anilid und gibt das *Natriumformylphenylessigsäurepiperidid* (Formel II):



II , III .

[1]) 4. Abhandlung, diese Annalen 413, 206 (1917).

Digitized by Google

Überraschend war nach diesen Erfahrungen das Ergebnis des Versuches, die Natriumverbindung des *Formylphenylessigsäurediphenylamids* (Formel III) aus Ameisensäureester, Phenylessigsäurediphenylamid und Natrium darzustellen. Die Reaktion tritt zwar leicht ein und verläuft — an der Ausbeute gemessen — sehr glatt, liefert aber die *Natriumverbindung des Formylphenylessigesters*, indem der austretende Alkohol das Diphenylamin verdrängt:

IV

$$H.COOC_2H_5 + \begin{matrix} H_2C.C_6H_5 \\ | \\ CO.N(C_6H_5)_2 \end{matrix} + Na = \begin{matrix} H.C.ONa \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Die *Natriumverbindung des Formylphenylessigsäureanilids* kann nicht völlig rein erhalten werden, da sie sich bei dem Versuch, sie umzukrystallisieren, teilweise zersetzt. Gegen Wasser ist sie ziemlich empfindlich. Beim Ansäuern muß man deshalb möglichst rasch arbeiten. Das in Freiheit gesetzte Anilid wird zunächst als Öl gefällt, das sich zu teigartig zähen Klumpen zusammenballt. Am besten nimmt man es dann mit Äther auf, der beim Abdunsten ein zähes Öl hinterläßt. Dieses erstarrt bei geeigneter Behandlung zu einer krystallinischen Masse.

Das *Formylphenylacetanilid* existiert in *zwei isomeren Formen*, die vielfache Analogie zu den isomeren Formen des Formylphenylessigsäureäthyl- und -methylesters zeigen. Um sie zu isolieren, kann man freilich das bequeme Verfahren der *verschiedenen Art des Ansäuerns*[1]) nicht benutzen. Wie früher dargetan wurde, gibt die wäßrige Lösung der Natriumverbindung der Formylphenylessig*ester* bei allmählichem Säurezusatz oder beim Einleiten von Kohlendioxyd zuerst die α-Formen, bei plötzlicher

[1]) Diese Annalen **389**, 273 (1912); **413**, 207, 209 (1917).

Digitized by Google

Übersäuerung (Einlaufenlassen der Natriumsalzlösung in überschüssige stärkere Schwefelsäure) die β-Formen.

Bei dem *Anilid* muß man wegen der Zersetzlichkeit der wäßrigen Lösung das letztere Verfahren anwenden, um eine rasche Fällung zu erzielen. Es liefert wohl im wesentlichen die höher schmelzende Form, aber nicht in reinem Zustand.

Dagegen gelingt es, zwei Formen des Formylphenylacetanilids mit Hilfe der *umlagernden Wirkung von Lösungsmitteln* darzustellen. Beide Formen sind fest. Die niedriger schmelzende bezeichnen wir als α-, die höher schmelzende als β-Form. *Beide* zeigen in frisch bereiteter alkoholischer Lösung *violette Eisenchloridreaktion* mit ungefähr gleicher Intensität. Hierin unterscheiden sie sich von den isomeren Formylphenylessig*estern*, von denen nur die α-Formen mit Eisenchlorid violette Färbung geben. Andrerseits gleichen sie in dieser Hinsicht dem *Formyldesoxybenzoin*[1]), dessen beide Formen durch Eisenchlorid weinrot gefärbt werden.

α-Formylphenylessigsäureanilid entsteht in Benzol- und Petrolätherlösungen. In Benzol ist es sehr leicht, in Petroläther schwer löslich, in beiden Lösungsmitteln aber leichter als die β-Form. Es krystallisiert in sechsseitigen farblosen Platten vom Schmelzp. 68°. Beim Aufbewahren unter Luftabschluß steigt der Schmelzpunkt allmählich und erreicht nach einiger Zeit 98°. Es ist *Umwandlung* in die *β-Form* eingetreten, deren Schmelzpunkt bei 98° liegt. Diese Umwandlung erfolgt auch beim Erhitzen, und zwar um so rascher, je mehr sich die Temperatur dem Schmelzpunkt nähert. Bei ganz reinen Proben der α-Form kann man beobachten, wie bei 68° zunächst völliges Schmelzen eintritt; bei langsamer Steigerung der Temperatur erstarrt die Schmelze wieder, um bei 98° endgültig zu schmelzen. Eigenartig ist es, daß sich die α-Form in *Berührung* mit Benzol in die β-Form umlagert, obwohl diese Flüssigkeit als

[1]) Diese Annalen **379**, 229, 233, 234 (1911).

Digitized by Google

Lösungsmittel die α-Form begünstigt und den umgekehrten Vorgang (Umwandlung von β- in α-Form) hervorruft. Man kann dies beobachten, wenn man α-Form mit einer zur völligen Lösung *unzureichenden* Menge Benzol übergießt. Während die Lösung α-Form aufnimmt, bewahrt und beim Abdunsten in der Kälte wieder auskrystallisieren läßt, wandelt sich der *ungelöst bleibende Anteil innerhalb einiger Tage* vollständig in β-Form um. Das gleiche Schicksal erleiden natürlich auch die Krystalle der α-Form, die sich aus einer Benzollösung abgeschieden haben, wenn man sie unter der Mutterlauge stehen läßt, während *in dieser* die α-Form unverändert bleibt. Also nur in der festen Phase, aber durch die Berührung mit dem Benzol beschleunigt, tritt die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ ein. Dies hängt augenscheinlich damit zusammen, daß die β-Form in Benzol *schwerer löslich* ist.

Man kann nach den angeführten Beobachtungen die *α-Form* als das *labile Isomere* bezeichnen.

β-Formylphenylessigsäureanilid wird in unreinem Zustand beim Eintragen der wäßrigen Lösung der Natriumverbindung in kalte überschüssige Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisiert aus Äther, Eisessig oder Aceton in farblosen dreieckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 98°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol jedoch geht es — wie schon erwähnt — in die niedriger schmelzende α-Form über, namentlich vollständig, wenn man die Krystallisation wiederholt und die Krystalle nicht unter dem Lösungsmittel lange stehen läßt. Für sich und in anderen Lösungsmitteln, außer Benzol und Petroläther, ist es die *stabile Form.*

Die Rolle der *Alkohole* als Lösungsmittel erfordert eine besondere Betrachtung. In kaltem Äthylalkohol ist die β-Form ebenfalls schwerer löslich als die α-Form. In der Lösung tritt aber ziemlich rasch Addition eines Moleküls Alkohol ein. Es entstehen auf diese Weise *Alkoholate* wie beim Formylphenylessigsäuremethylester.[1])

[1]) Diese Annalen **413**, 212—221, 238—242 (1917).

Digitized by Google

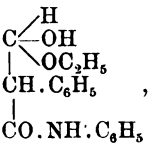
Ob bei dem Anilid — wie beim Ester — die β-Form sich rascher mit Alkohol verbindet als die α-Form, konnte nicht festgestellt werden, weil sich erstere bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam in Lösung bringen läßt. Die Alkoholadditionsprodukte sind hier beständiger als bei den Estern. Bei diesen konnte ein Additionsprodukt mit Äthylalkohol überhaupt nicht, ein solches mit Methylalkohol nur bei tiefen Temperaturen rein dargestellt werden.

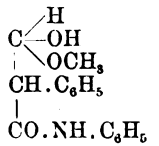
Beim Anilid ließen sich beide Alkoholate viel einfacher gewinnen. Aus den heißen alkoholischen Lösungen krystallisieren sie beim Abkühlen aus. Das *Äthylalkoholat* bildet mikroskopische Nädelchen vom Schmelzp. 103°, das Methylalkoholat deutlicher ausgebildete farblose seideglänzende Nadeln mit dem Schmelzp. 107—108°. Eisenchloridreaktion geben die Alkoholate in frisch bereiteter alkoholischer Lösung nicht. Erst beim Stehen der mit einer Spur Eisenchlorid versetzten Lösung tritt die violette Farbe langsam auf und wird allmählich intensiver, was auf eine teilweise Abspaltung des Alkohols hindeutet, während etwas von der farbigen Eisenverbindung entsteht. Im ausgepumpten Exsiccator über konz. Schwefelsäure verlieren die Alkoholate den Alkohol nur langsam und unvollständig. Namentlich bei dem beständigeren Methylalkoholat bedurfte es gleichzeitigen Erhitzens bis auf 70°, um den Methylalkohol völlig zu entfernen. Dagegen entweicht der addierte Alkohol rasch und vollständig beim Schmelzpunkt, wobei natürlich immer β-Form zurückbleibt, weil diese bei der Schmelztemperatur allein beständig ist. Auch Lösungsmittel wie Benzol und Petroläther vermögen eine teilweise Abspaltung von Alkohol herbeizuführen. So enthält eine in der Kälte bereitete Lösung des Äthylalkoholats in Petroläther nach einiger Zeit freie α-Form. Allerdings geht nur wenig in Lösung, das Ungelöste bleibt unzersetztes Alkoholat. Dagegen ist die spaltende Wirkung von Benzol auf das Methylalkoholat nur sehr

Digitized by Google

gering, selbst bei 45°. Die Lösung gibt nur schwache Eisenchloridreaktion und läßt beim Abkühlen das Additionsprodukt unverändert auskrystallisieren. Man kann deshalb das Methylalkoholat auch darstellen, indem man zu der gesättigten Benzollösung des α-Formylphenylacetanilids die berechnete Menge Methylalkohol hinzufügt. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Additionsprodukt aus.

Die verhältnismäßig große Beständigkeit der Alkoholate und der Mangel der Eisenchloridreaktion berechtigt zur Aufstellung besonderer Formeln für die Alkoholate:

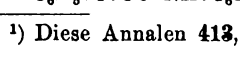
V  ,

VI 

entsprechend der für das Methylalkoholat des Formylphenylessigsäuremethylesters bereits angenommenen Formel.[1])

Die *sauren Eigenschaften des Formylphenylessigsäureanilids* sind nur *schwach ausgeprägt.* Bei der Synthese erhält man zwar zunächst die Natriumverbindung, aber sie wird von Wasser, wie erwähnt, ziemlich rasch zerlegt. Die freien Anilide lassen sich deshalb auch nicht in verdünnter Natronlauge lösen. Ein Überschuß davon gibt zur Aufspaltung in ameisensaures Natrium und Phenylacetanilid Gelegenheit. Trotzdem kann man aus der Natriumverbindung mit Kupfersulfat bzw. Eisenchlorid die gut krystallisierende *grüne Kupfer-* bzw. die *rote Eisenverbindung* darstellen, wie im Versuchsteil gezeigt wird.

Was nun die *Konstitution* der beiden Isomeren anbetrifft, so erscheint nach den bisher vorliegenden Beobachtungen die Annahme der *geometrischen Isomerie von Enolformen* als die wahrscheinlichste:

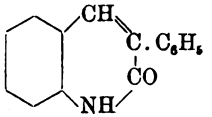
VII  ,

VIII .

[1]) Diese Annalen **413**, 214 (1917).

Digitized by Google

Damit stimmt es überein, daß bei der Bromtitrationsmethode nach Kurt H. Meyer beide Formen ungefähr gleich viel Brom addieren. Da in alkoholischer Lösung gearbeitet werden muß und dieses Lösungsmittel nach kurzer Zeit zur Bildung von Alkoholaten führt, die Brom nicht mehr aufnehmen, so sind die Ergebnisse in quantitativer Hinsicht nicht sehr genau. Immerhin konnte bei geeigneter Arbeitsweise 95—99 Proz. Enol in der frisch bereiteten alkoholischen Lösung beider Formen ermittelt werden. Welche der beiden Konfigurationsformeln der α- und β-Form zuzuerteilen sind, ließ sich zunächst nicht bestimmen. Die Cisform (VII) sollte einem Ringschluß leicht zugänglich sein, wobei das *β-Phenyl-α-carbostyril* oder *2-Oxy-3-phenylchinolin* (IX) zu erwarten war, das schon mehrfach dargestellt worden ist.[1])

IX 

Wie bei allen isomeren Formylderivaten geben auch hier solche Reaktionen keine Entscheidung. *Beide Formen des Formylphenylacetanilids* geben mit konz. Schwefelsäure *das gleiche Chinolinderivat* in gleicher Ausbeute, das sich durch seine Eigenschaften als *β-Phenyl-α-carbostyril* erweist.

Die Beobachtung, daß *beide Formen des Formylphenylacetanilids* die *gleiche Eisenchloridreaktion* mit ungefähr gleicher Intensität zeigen, ist auffallend. Bei den entsprechenden *Estern* gibt die höher schmelzende β-Form die Reaktion nicht. Der eine von uns hat schon darauf hingewiesen[2]), daß dieses Verhalten der Formulierung der β-Formen des Formylphenylessigsäuremethyl- und Äthylesters als *Enole* im Wege steht, während sie

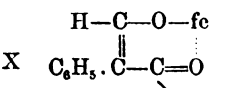
[1]) Bischler, Lang, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 292 (1895). Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1294 (1898). Hübner, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 485 (1908).

[2]) Diese Annalen **413**, 226—228 (1917).

Digitized by Google

sich nach dem Verhalten zu Brom als solche charakterisieren. Es gibt in der Tat noch keine ausreichende Erklärung dafür, warum die *β-Ester* mit Eisenchlorid nicht in die intensiv farbigen Ferrisalze unmittelbar übergeführt werden können.

Der Versuch des einen von uns, hierfür eine sonst naheliegende Deutung aus der Cis-trans-Isomerie der beiden Formen abzuleiten, stieß auch auf Schwierigkeiten. Wenn man nämlich die farbigen Ferrisalze, die sich bei der Eisenchloridreaktion bilden, als *innere Komplexsalze* im Sinne von Hantzsch[1]) auffaßt, deren Farbcharakter auf einer *Nebenvalenzbindung* zwischen dem Eisenatom und dem Carbonylsauerstoff beruht, so liegt es nahe, zu folgern, daß nur die *Cisformen der Enole* die Reaktion ohne Umlagerung unmittelbar zeigen können (Formel X), die

X 

Transformen dagegen nicht. Auf das Verhalten der Formylphenylessigester würde diese Annahme gut passen. Diese Anschauung hat später auch Dieckmann[2]) geäußert und er hält sie für eine genügende Deutung des geschilderten Verhaltens. Er sucht die Richtigkeit dieser Annahme durch den Hinweis auf die Hydroresorcine und ihre C-Acetylderivate zu stützen.

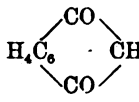
Bei den erstern würde wegen der Stellung im Ringe die Carbonylgruppe „dem Enolhydroxyl zur Bildung konjugierter Enolsalze nicht zur Verfügung stehen", während der Eintritt der Acetylgruppe in Nachbarschaft zum Enolhydroxyl eine Carbonylgruppe in diese günstige Lage bringt. Dieser Beweisführung können wir nicht zustimmen. Das Argument könnte man nur dann als stichhaltig anerkennen, wenn die Dihydroresorcine überhaupt keine Eisenreaktion zeigten und damit den β-

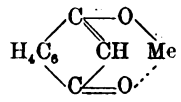
[1]) Diese Annalen **392**, 292 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1379 (1917).

Digitized by Google

Formen der Formylphenylessigester wirklich ähnlich wären. Das ist aber nicht der Fall. Sowohl für das Dihydroresorcin[1]), wie auch für das von Dieckmann im besonderen angeführte und untersuchte Dimethyldihydroresorcin[2]) wird eine violettrote Eisenchloridreaktion angegeben. Sie ist freilich weniger intensiv als beim C-Acetyldihydroresorcin, wie Dieckmann[3]) gefunden hat, aber sie ist doch vorhanden. Namentlich in wäßriger Lösung ist sie sehr deutlich. Durch Alkoholzusatz wird sie abgeschwächt, wie das auch bei vielen der gewöhnlichen Phenole beobachtet wird. Umgekehrt zeigt eine alkoholische Lösung des Dimethyldihydroresorcins, die nach Dieckmann[3]) durch Eisenchlorid kaum merklich gefärbt wird, auf Wasserzusatz die violettrote Farbe wieder. Eher ließe sich von cyclischen β-Diketonen hier das Indandion (XI)

XI 

XII 

nennen, das weder in wäßriger noch in alkoholischer Lösung eine Eisenchloridreaktion zu geben imstande ist. In den Metallsalzen dieser Verbindung nimmt übrigens Hantzsch[4]) auf Grund seiner Untersuchungen ebenfalls Nebenvalenzbindungen (vgl. Formel XII) an, ohne an der ungünstigen räumlichen Lage der Carbonylgruppe Anstoß zu nehmen. Wir sind danach der Ansicht, daß die cyclischen Diketone keine Stütze für die von dem einen von uns versuchsweise ausgesprochene, von Dieckmann aber als befriedigend angenommene räumliche Deutung abgeben können; nämlich dafür, daß die β-Formylphenylessigester deshalb keine Eisenchloridreaktion geben, weil sie „Trans-Enole“ sind. Eine weitere Schwierigkeit für

[1]) Merling, diese Annalen 278, 30 (1894).
[2]) Vorländer, diese Annalen 294, 315 (1897).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3381 (1904).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3381 (1904).

Digitized by Google

diese Annahme ist ebenfalls schon früher erwähnt worden.[1]) Es sind nämlich geometrisch isomere Enole bekannt, bei denen die Transformen dieselbe Eisenchloridreaktion zeigen. Als Beispiel hierfür wurde schon früher (a. a. O.) die *Oxyfumar-* und die *Oxymaleinsäure* angeführt, die nach Wohl[2]) in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid beide genau gleich schnell und gleich intensiv gefärbt werden. Dieckmann[3]) glaubt diesen Einwand entkräften zu können, indem er die Cis-trans-Isomerie dieser beiden Säuren als noch nicht genügend geklärt auffaßt. Nun zeigen sich aber in den *Formylphenylacetaniliden* wiederum zwei isomere Formen, die man nach dem Ergebnis der Bromtitration für geometrisch isomere Enolformen (Formel VII und VIII) halten muß und die *beide gleiche Eisenchloridreaktion* geben. Auch hier sollte nach der erwähnten räumlichen Deutung nur die Cisform unmittelbar ein innerkomplexes Ferrisalz (analog Formel X) zu bilden imstande sein. Ähnliches liegt bei den *Formyldesoxybenzoinen* vor.

So wie die Sache jetzt liegt, muß man also schließen, daß *geometrisch isomere Enolformen* im normalen Fall *gleiche Eisenchloridreaktion zeigen* und daß die Formylphenylessig*ester* eine in ihrer Vereinzelung vorläufig schwer zu erklärende Ausnahme darstellen.

Durch *Oxydation* mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhält man aus dem Formylphenylacetanilid das Benzoylameisensäureanilid

$$C_6H_5.CO.CO.NH.C_6H_5.$$

Die Reaktion entspricht der Oxydation des Formylphenylessigesters, aus dem v. Pechmann[4]) die Benzoylameisensäure dargestellt hat. Ähnlich verläuft auch die *Autoxydation des Formylphenylacetanilids.* Wie bei den Estern

[1]) W. Wislicenus, diese Annalen **413**, 228 (1917).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2284 (1907).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1380, Anm. (1917).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1054 (1892).

Digitized by Google

der Formylphenylessigsäure treten auch beim Anilid Veränderungen ein, wenn man die Präparate an der Luft liegen läßt. Unter Gelbfärbung wird die Masse schmierig und zerfließt allmählich, während sich Geruch nach Ameisensäure bemerkbar macht. Nach sehr langer Zeit ist die Zersetzung so weit fortgeschritten, daß sich gelbe Krystalle des *Benzoylameisensäureanilids* abscheiden:

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}(CH(OH)).CO.NH.C_6H_5 + O_2 = H.COOH + C_6H_5.CO.CO.NH.C_6H_5.$$

Die Empfindlichkeit der isomeren Formen ist etwas verschieden. Die β-Form verändert sich an der Luft rascher als die α-Form. Von den Alkoholaten ist das Additionsprodukt von Äthylalkohol der Autoxydation sehr leicht zugänglich, während das Methylalkoholat sich beträchtlich länger unverändert aufbewahren läßt. Einen analogen Verlauf der Luftoxydation hat Dieckmann[1]) bei den Formylphenylessigestern festgestellt.

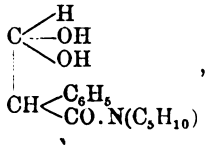
Die *Metallverbindungen* des Formylphenylacetanilids, sein Verhalten beim *Erhitzen*, die Einwirkung von *Anilin*, *Phenylhydrazin* und von *Phenylisocyanat* sind im Versuchsteil geschildert.

Das *Formylphenylessigsäurepiperidid* (siehe Formel II) läßt sich in gleicher Weise wie das Anilid aus Ameisensäureester und Phenylessigsäurepiperidid darstellen. Auch in diesem Falle existieren offenbar zwei isomere Formen. Für die α-Form (aus Benzol und Petroläther auskrystallisierend) wurde der Schmelzp. 104—106°, für die β-Form in einem Fall (beim Entwässern des Hydrats) 122° gefunden. Beide Formen zeigen wie die des Anilids violette Eisenreaktion. Wenn hier die Schmelzpunktsangaben weniger sicher sind, so liegt das an der besonderen Schwierigkeit, diese Formen rein darzustellen. Das Formylphenylessigsäurepiperidid gibt nämlich nicht nur mit Alkoholen, sondern auch mit *Wasser* (und nicht ganz wasserfreien Lösungsmitteln) Additionsprodukte (*Alkoho-*

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1381 (1917).

Digitized by Google

late und ein *Hydrat*). Es ist bemerkenswert, daß bei den Formylphenylessigsäurederivaten die Additionsfähigkeit in der Reihe Äthylester–Methylester–Anilid–Piperidid zunimmt. Die Alkoholate werden in dieser Folge immer beständiger, ein Hydrat entsteht überhaupt nur bei dem letzten Glied der Reihe, dem Piperidid. Die Beständigkeit, die konstante Zusammensetzung und die besonderen Eigenschaften (Mangel der Eisenchloridreaktion) dieses Hydrats berechtigen auch hier zur Aufstellung einer bestimmten Konstitutionsformel:

XIII 

die der der Alkoholate entspricht (vgl. Formeln V u. VI).

Aus dem Formylphenylessigsäurepiperidid konnte ein Phenylhydrazon dargestellt werden, das beim Erhitzen unter Piperidinabspaltung in das 1,4-Diphenyl-5-pyrazolon übergeht. In dieser Beziehung gleicht es dem Anilid.

Versuche.

I. Kondensation von Ameisensäureester mit Phenylessigsäureanilid.

In einen mit Rührwerk versehenen, gegen Eindringen von Feuchtigkeit geschützten, mit Eiswasser gekühlten Kolben von 2 Liter Inhalt wurden etwa $1^1/_2$ Liter ganz absoluter Äther und 23 g Natrium in Drahtform eingebracht und dann 106 g gepulvertes Phenylacetanilid hinzugefügt, das sich nicht völlig löst. Die Löslichkeit in Äther beträgt etwa 1:30. Dann wurden 50 ccm Alkohol in einer Portion und 90 g säurefreier Ameisensäureäthylester in kleinen Mengen zufließen gelassen. Die Mengenverhältnisse entsprechen 2 Atomen Natrium auf 1 Molekül Phenylacetanilid und etwa $1^1/_5$ Molekülen Ameisensäureester. Während nun ständig umgerührt

Digitized by Google

wurde, ging unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und unter leichtem Sieden des Äthers innerhalb einer halben Stunde alles in Lösung. Die gelbe Flüssigkeit begann nach einiger Zeit die *Natriumverbindung* des *Formylphenylessigsäureanilids* (siehe Gleichung I) als fein krystallinischen Niederschlag abzuscheiden. Nach etwa 6 Stunden war die Hauptmenge ausgefallen und es war von Vorteil, während dieser Zeit das Rührwerk im Gang zu halten. Am folgenden Tage wurde das Reaktionsgemisch in kleineren Portionen mit Eiswasser durchgeschüttelt und die stark alkalisch reagierende wäßrige Schicht *ohne Säumen* in überschüssige eiskalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung filtriert und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Sie hinterließ beim Abdunsten ein zähflüssiges Öl, das beim Aufbewahren im Exsiccator gelegentlich von selbst erstarrte. Andernfalls konnte es durch Reiben mit dem Glasstab oder durch Einimpfen eines Krystalls zur Krystallisation gebracht werden. Die Ausbeute an Rohprodukt überstieg 90 % der berechneten Menge. Etwa 6 Proz. des angewendeten Phenylacetanilids waren aus der mit Wasser ausgeschüttelten ersten ätherischen Lösung unverändert wieder gewonnen worden. Das Rohprodukt war von gelblichweißer Farbe und schmolz zwischen 85° und 90°. Abänderungen des Verfahrens: Anwendung von Kalium, alkoholfreiem Natriumäthylat, Erwärmen gaben durchweg ein weniger günstiges Resultat. Das Rohprodukt ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Petroläther schwer löslich. Je nach der Wahl des Lösungsmittels wurde beim Umkrystallisieren die α- oder die β-Form des Anilids erhalten.

α-Formylphenylessigsäureanilid.

wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren des eben beschriebenen Niederschlags aus Benzol in farblosen sechsseitigen Platten vom Schmelzp. 68° gewonnen.

Digitized by Google

I. 0,1196 g gaben 0,3302 CO_2 und 0,0590 H_2O.
II. 0,1446 g „ 8,0 ccm Stickgas bei 14° u. 717 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{15}H_{13}O_2N$	I	II
C	75,3	75,25	—
H	5,4	5,5	—
N	5,9	—	6,2

Auch mit Petroläther kann man aus dem Rohprodukt die α-Form darstellen. Da jenes aber aus der sehr schwer löslichen β-Form besteht, so mußte man das feinpulverisierte Material einige Stunden mit der 12- bis 15fachen Menge Petroläther kochen, bis zugleich mit der Umwandlung Lösung eingetreten war. Beim Abkühlen schieden sich die sechsseitigen Platten ab, die auch annähernd dem Schmelzp. 68° hatten. Sie waren aber etwas gelblich gefärbt und gaben keine genauen Analysenzahlen. Das lange Kochen hatte augenscheinlich Zersetzungen im Gefolge, deren Produkte die α-Form verunreinigten. Nach längerem Kochen kam es vor, daß sich beim Abkühlen statt der Krystalle ein nicht krystallisierbares, gelbbraunes Öl absetzte. Die frisch bereitete Lösung in Alkohol wurde auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung tief violett.

Umwandlung in die β-Form. Ein Präparat der α-Form mit dem Schmelzp. 68° war einige Wochen in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt worden und schmolz dann bei 98°, ohne daß äußerlich eine Veränderung wahrzunehmen war. Ein zweites Präparat, das nur in einem mit Stopfen verschlossenen Glas gestanden hatte, war in derselben Zeit gelblich und etwas schmierig geworden, augenscheinlich die Folge einer Oxydation durch Luftsauerstoff, wie sich auch aus dem Geruch nach Ameisensäure schließen ließ. Nach dem Decken mit Benzol auf Ton wurde wieder der Schmelzp. 98° der β-Form gefunden. In einem weiteren Versuch wurde die Umwandlung in Berührung mit Benzol oder Petroläther festgestellt. Kleine Proben waren mit zur Lösung ungenü-

Digitized by Google

genden Mengen des betreffenden Lösungsmittel übergossen worden. Schon nach 2 Tagen war der Schmelzpunkt des *ungelösten Teils* höher als 68°. Beim Eintauchen des Schmelzröhrchens in ein Bad von 80° blieb *ein Teil* ungeschmolzen. Nach 3 Tagen wurde als Schmelztemperatur 96—98° beobachtet. *In Berührung mit dem Benzol*, das als *Krystallisationsmedium* die niederschmelzende α-Form lieferte, war also die Umwandlung in die höher schmelzende β-Form in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig geworden. Dagegen enthielt die *Lösung* selbst nur *α-Form*, die beim raschen Einengen in der Kälte im Luftstrom mit ihren charakteristischen Eigenschaften auskrystallisierte.

Der Schmelzpunkt der reinen α-Form liegt, wie erwähnt, bei 68°; steigert man von da an die Temperatur ganz allmählich, so erstarrt die Masse zwischen 70 und 80° wieder, um ungefähr zwischen 94 und 98° abermals flüssig zu werden. Erhitzt man eine Probe der α-Form einige Minuten auf 50—60°, so tritt das Schmelzen überhaupt erst bei 96—98°, nicht aber bei 68° ein. Beim Erhitzen geht mithin die Umwandlung in die höher schmelzende β-Form rasch vor sich.

β-Formylphenylessigsäureanilid,

auf diese Weise erhalten, oder noch einfacher das aus der wäßrigen Natriumsalzlösung mit Säuren gefällte Rohprodukt, welches zum größten Teil aus β-Form besteht, krystallisiert aus Eisessig oder aus Äther ohne Veränderung in farblosen dreieckigen Blättchen vom Schmelzp. 98°; gelegentlich fanden wir auch Präparate, die erst bei 100 und einigen Grad flüssig wurden.

I. 0,1446 g gaben 0,3990 CO_2 und 0,0658 H_2O.
II. 0,1470 g „ 8,0 ccm Stickgas bei 21° u. 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$	Gef. I	Gef. II
C	75,3	75,3	—
H	5,4	5,1	—
N	5,9	—	6,0

Digitized by Google

Die frisch bereitete alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid sofort tief violett. Beim Aufbewahren unter Luftabschluß bleibt die β-Form unverändert, sie ist also stabil im Vergleich zur α-Form. An der Luft verwandeln sich die Krystalle infolge der eintretenden Oxydation in einen gelben zähen Sirup. Zugleich wird der Geruch nach Ameisensäure bemerkbar. Daß das Umkrystallisieren aus Benzol oder Petroläther Umlagerung in die α-Form verursacht, ist schon oben erwähnt. Wie in den anderen Lösungsmitteln, ist die β-Form auch in Alkohol schwerer löslich als α; beide Formen verbinden sich aber mit Alkoholen leicht.

Alkoholate des Formylphenylessigsäureanilids.

Äthylalkoholat. Als das Rohprodukt des Formylphenylessigsäureanilids aus heißem Alkokol umkrystallisiert wurde, entstanden feine, zu dichten Aggregaten vereinigte farblose Nädelchen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 104—106° unter Gasentwicklung schmolzen. Dieselbe Substanz ließ sich aus der reinen α- oder β-Form beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol oder bei starkem Abkühlen gesättigter alkoholischer Lösungen erhalten. Die frisch bereitete Lösung gibt unmittelbar *keine* Eisenchloridreaktion, erst nach 2—3 Minuten färbt sich die Probe schwach und ist nach 7—8 Minuten deutlich violett. Brom wird nicht addiert. Die Substanz ist das *Äthylalkoholat des Formylphenylessigsäureanilids*, das beim Schmelzen den in Dampfbläschen entweichenden Alkohol freigibt. An der Luft oder im Exsiccator hält es sich nicht lange. Schon nach einem Tage hat es unter Gewichtsverminderung (Alkoholabspaltung) das Aussehen zersetzter Präparate des Anilids angenommen. Es war deshalb auch nicht möglich, völlig genaue Analysenresultate zu erhalten. Benutzt wurde ein an der Luft 1—2 Stunden auf Filtrierpapier getrocknetes Präparat.

I. 0,1488 g gaben 0,3864 CO_2 und 0,0792 H_2O.
II. 0,1308 g „ 0,3398 CO_2 und 0,0714 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2N.C_2H_5OH$	Gef. I	Gef. II
C	71,6	70,8	70,8
H	6,7	6,0	6,3

Die Beständigkeit des Alkoholates gegen andere Lösungsmittel untersuchten wir, indem wir es mit Petroläther in der Kälte und bei höherer Temperatur behandelten. 4 g wurden lufttrocken mit 100 ccm Petroläther lange Zeit unter öfterem Umschütteln digeriert. Es hatten sich schließlich 0,3 g gelöst. Während der Rückstand ganz unverändert geblieben war (Schmelzpunkt 104°, keine Eisenreaktion), war in der Lösung die α-Form enthalten. Sie gab nach dem Zusatz von Alkohol sofort eine violette Farbe mit Eisenchlorid. Beim Abdunsten hinterblieben die Krystalle der α-Form mit dem Schmelzp. 68°. In einem zweiten Versuch wurden 4 g mit 100 ccm Petroläther am Rückflußkühler gekocht. Bis zur völligen Lösung waren 6 Stunden erforderlich. Hierbei war alles in die α-Form übergegangen, doch schied sie sich nicht mehr in reinem Zustande aus, weil bei dem langandauernden Sieden die schon oben erwähnte teilweise Zersetzung eingetreten war. Nur wenn man kürzere Zeit kocht, kann man die Krystalle der α-Form erhalten.

Als etwas beständiger erwies sich das *Methylalkoholat* des *Formylphenylessigsäureanilids*. Es entsteht leicht auf die gleiche Weise wie die Äthylalkoholverbindung und krystallisiert in größeren farblosen, seideglänzenden Nädelchen mit dem Schmelzp. 107—108°. Gleichzeitig entweicht hierbei der Methylalkohol in kleinen Dampfblasen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid zuerst nicht gefärbt. Erst nach 10 Minuten ist sie deutlich violett. Im zugeschmolzenen Glasrohr ist die Verbindung haltbar, an der Luft macht sich die mit Gelbfärbung und Abspaltung von Ameisensäure verbundene Zersetzung erst nach Wochen bemerkbar. Ein lufttrocknes (1 Stunde auf Filtrierpapier ausgebreitetes) Präparat gab folgende Zahlen:

Digitized by Google

I. 0,1294 g gaben 0,3340 CO_2 und 0,0682 H_2O.
II. 0,1180 g „ 0,3072 CO_2 und 0,0610 H_2O.
III. 0,1134 g „ 0,2936 CO_2 und 0,0648 H_2O.
IV. 0,2018 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 14° u. 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N.CH_3OH$	Gef. I	II	III	IV
C	70,9	70,4	71,0	70,6	—
H	6,3	5,9	5,5	6,4	—
N	5,2	—	—	—	5,4

Im ausgepumpten Schwefelsäureexsiccator ließ sich der Methylalkohol nur unvollständig entfernen. Dagegen konnte Gewichtskonstanz in einem evakuierten Gefäß nach 10stündigem Erhitzen auf etwa 70° erzielt werden.

0,1070 g verloren 0,0126 g.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N.CH_3OH$		Gef.
$CH_3.OH$	11,8	11,8

Der Rückstand war in diesem Fall die β-Form (Schmelzp. 98°), wie sich das bei der langen Erhitzungsdauer erwarten ließ.

Benzol als Lösungsmittel spaltet das Methylalkoholat erst bei Siedetemperatur auf. Als 1 g mit 25 ccm Benzol kurze Zeit auf 45° erwärmt worden war, waren 0,1 g gelöst worden. Beim Abkühlen schieden sich die unveränderten Nädelchen (Schmelzp. 107°) aus. Das Filtrat zeigte nur eine schwache Eisenchloridreaktion nach dem Verdünnen mit Alkohol. Das Methylalkoholat ließ sich deshalb auch sehr gut so darstellen, daß zu der konzentrierten Benzollösung (welche immer die α-Form enthält) etwas reiner Methylalkohol zugesetzt wurde. Es krystallisierte dann das Methylalkoholat von selbst aus.

Titration der Formylphenylessigsäureanilide mit Brom nach Kurt H. Meyer.

Proben der beiden Formen wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 75 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst und sofort mit frischbereiteter alkoholischer Bromlösung versetzt, bis die gelbe Farbe eine halbe Minute bestehen blieb. Dann wurde der Bromüberschuß mit

Digitized by Google

einigen Tropfen alkoholischer Anilinchlorhydratlösung entfernt und 10 ccm einer 10 prozentigen Lösung von Kaliumjodid in wäßrigem Alkohol hinzugegeben. Die Jodabscheidung wurde durch viertelstündiges Einstellen in ein auf 40° erwärmtes Wasserbad vervollständigt und das Jod mit $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung titriert.

	g Substanz	ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat	% Enol
1. *α-Form*, frisch aus Benzol krystallisiert	0,1998	16,1	96,5
2. „ „ „ „ „	0,1972	15,7	95,2
3. „ 12 Stunden nach der Darstellung (beginnende Zersetzung)	0,1606	11,8	87,8
4. „ 16 Stunden in alkoholischer Lösung (Umwandlung in das Alkoholat)	0,2452	1,25	6,1

Die Titration der *β-Form* war unsicherer, weil sie sich nur langsam in Alkohol löst. Bei dem Versuch Nr. 5 wurde die Lösung bei Zimmertemperatur innerhalb 15 Minuten durch Schütteln, bei Nr. 6 und 7 innerhalb 5 Minuten durch Erwärmen auf 40° herbeigeführt. Hierbei ist natürlich Gelegenheit zur Bildung des Alkoholats gegeben und die Enolbestimmung muß deshalb zu niedrig ausfallen.

	g Substanz	ccm Thiosulfat	% Enol
5. *β-Form*, durch Schütteln in 15 Minuten gelöst	0,2218	14,3	77,1
6. „ „ Erwärmen in 3 Minuten gelöst	0,1998	9,8	58,6
7. „ „ „ in 5 „ „	0,2028	9,6	56,6
8. „ 16 Stunden in alkoholischer Lösung (Umwandlung in das Alkoholat)	0,2622	1,3	5,9

Um die Umwandlung in das Alkoholat möglichst zu vermeiden, wurde schließlich so verfahren, daß die Lösung in Alkohol nicht abgewartet, sondern sogleich mit dem Zusatz der Bromlösung begonnen wurde. Es wurde stets so viel Brom zugefügt, daß die Lösung die gelbliche Farbe nicht verlor, also stets ein kleiner Überschuß von Brom vorhanden war. Durch Schütteln war bei Versuch 9 nach 8 Minuten die β-Form vollständig gelöst. Die Titration wurde dann, wie in den anderen Fällen zu Ende geführt:

Digitized by Google

	g Substanz	ccm Thiosulfat	% Enol
9. *β-Form*, gleichzeitig mit Brom und Alkohol versetzt	0,2106	17,4	98,8

α- und *β*-Form unterschieden sich nach diesen Versuchen also nicht und müssen beide als Enole angesehen werden, wie das ja auch aus der Eisenchloridreaktion hervorgeht.

Die Metallverbindungen des Formylphenylessigsäureanilids.

Die *Natriumverbindung* fällt bei der Synthese des Formylphenylessigsäureanilids als gelblichweißer, fein krystallinischer Niederschlag aus, der sich in trockenem Zustande lange unzersetzt aufbewahren läßt. In heißem Alkohol ist sie löslich, krystallisiert aber nicht wieder aus. Natriumbestimmungen gaben Werte, die um 1 bis 2 Proz. zu hoch oder zu niedrig waren und eine völlige Reinigung ließ sich nicht erzielen. In Wasser löst sie sich leicht mit stark alkalischer Reaktion, beim Stehenlassen trübt die Lösung sich rasch und scheidet nach einiger Zeit Phenylacetanilid ab. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung eine rote Färbung, Kupferacetat eine grüne Fällung hervor. Die *Kalium*verbindung ist der Natriumverbindung in allen Stücken ähnlich.

Die *Kupferverbindung* kann leicht in folgender Weise dargestellt werden: 5 g der rohen Natriumverbindung werden mit 120 ccm Äther übergossen und dazu eine filtrierte Lösung von 3 g Kupferacetat in 50 ccm Wasser kalt auf einmal gegeben. Beim Umschütteln nahm die ätherische Schicht sofort tiefgrüne Farbe an und erfüllte sich in wenigen Sekunden mit einer grünen, undeutlich krystallinischen Kupferverbindung. Sie ist in heißem Alkohol ziemlich leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich und krystallisiert daraus in kugeligen Aggregaten feiner mikroskopischer, seideglänzender Nädelchen, die bei 172—173° schmelzen.

Digitized by Google

0,1141 g gaben 0,2795 CO_2 und 0,0454 H_2O.
0,1700 g „ 8,3 ccm Stickgas bei 13° und 737 mm Druck.
0,3310 g „ 0,0493 CuO.

	Ber. für $(C_{15}H_{12}O_2N)_2Cu$	Gef.
C	66,7	66,8
H	4,5	4,5
N	5,2	5,6
Cu	11,8	11,9

In siedendem Benzol löst sie sich noch reichlicher als in Alkohol, so daß eine fast undurchsichtig dunkelgrüne Lösung entsteht. Beim Abkühlen krystallisieren sternförmig verwachsene winzige Prismen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallbenzol, das unter Aufschäumen entweicht, wenn man eine Probe der Substanz in ein Bad von etwa 130° eintaucht. Läßt man im gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat die Temperatur langsam ansteigen, so bemerkt man das Entweichen des Benzols nicht, man findet vielmehr gleich den normalen Schmelzp. 172—173°. Eine Substanzmenge wurde im Exsiccator getrocknet, dann auf 110° erhitzt und der etwas dunkler grün gewordene Rückstand zur Kupferbestimmung benutzt.

0,4663 g verloren bei 110° 0,0606.
0,4057 g gaben 0,0595 Cu.

	Ber. für $(C_{15}H_{12}O_2N)_2Cu + C_6H_6$	Gef.
C_6H_6	12,6	13,0
	Ber. für $(C_{15}H_{12}O_2N)_2Cu$	Gef.
Cu	11,8	11,7

In Äther löst sich die Kupferverbindung schwer (nur mit hellgrüner Farbe). Die alkoholische Lösung wird durch sehr wenig Eisenchlorid purpurrot, weiterer Zusatz von Eisenchloridlösung bewirkt einen Farbumschlag über violett nach dunkelblau.

Die *Eisenverbindung* wurde ebenso bereitet, wie die Kupferverbindung. 5 g der Natriumverbindung wurden mit 150 ccm Äther übergossen und 2,9 g krystallisiertes Eisenchlorid, in Wasser aufgelöst, auf einmal zugegeben. Beim Umschütteln färbte sich die Ätherschicht tiefrot und nach wenigen Minuten begannen sich haarfeine rote

Digitized by Google

Nädelchen abzuscheiden. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann bei 207—209°. In Benzol ist die Substanz sehr leicht, in Petroläther fast unlöslich. Der Eisengehalt wurde stets etwas zu hoch gefunden.

0,2162 g gaben 0,0239 Fe_2O_3.

	Ber. für $(C_{15}H_{19}O_2N)_3Fe$	Gef.
Fe	7,2	7,7

Die blutrote alkoholische Lösung wird durch weiteren Eisenchloridzusatz violett und weiterhin tintig blau gefärbt.

Umgekehrt wird die violette Farbe, die man auf Zusatz von wenig Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung des Formylphenylessigsäureanilids erhält, durch Zusatz eines größeren Überschusses dieses Anilids und ebenso durch Natriumacetatlösung in rot verwandelt. In den violetten Lösungen scheint eine noch chlorhaltige, nach den Untersuchungen von Weinland[1]) vielleicht komplexe Eisenverbindung enthalten zu sein. Die Farbänderung der gewöhnlichen Eisenchloridreaktion auf Zusatz von Natriumacetat zeigen viele Enole, worauf schon früher hingewiesen wurde, namentlich von Claisen[2]) und dem einen von uns.[3])

Veränderung des Formylphenylacetanilids beim Erhitzen.

Wird das Formylphenylacetanilid über seinen Schmelzpunkt auf Temperaturen von 120—140° erhitzt, so beobachtet man eine langsame Gasentwickelung. Der hellbraune zähflüssige Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu einem spröden durchsichtigen Harz. Aus der Lösung in heißem Alkohol krystallisieren sechsseitige Platten von gelblicher Farbe in einer Ausbeute von 20 Proz. des Ausgangsmaterials. Bei wiederholtem Umkrystalli-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 148, 1113 (1912).
[2]) Diese Annalen **281**, 343 (1894).
[3]) Diese Annalen **291**, 173 (1896).

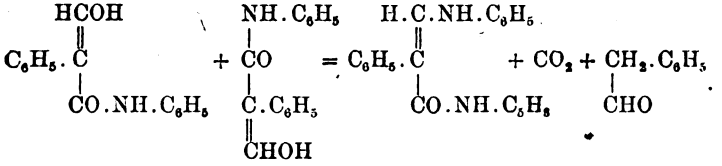
Digitized by Google

sieren erhält man daraus fast farblose Nadeln, die aber den gleichen Schmelzpunkt (106—107°) und die gleiche Zusammensetzung haben wie die Platten. Das Material zur I. Analyse war zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und bestand aus den Platten, Analyse II ist mit einem viermal krystallisierten Präparat (Nadeln) ausgeführt.

I. 0,1238 g gaben 0,3614 CO_2 und 0,0724 H_2O.
0,1860 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 15° u. 725 mm Druck.
II. 0,1316 g „ 0,3860 CO_2 und 0,0622 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{18}ON_2$	Gef. I	II
C	80,3	79,6	80,0
H	5,7	6,5	5,3
N	8,9	9,1	—

Die Zusammensetzung läßt auf ein *β-Anilido-α-phenylacrylsäureanilid* schließen. In der Tat erweist sich die Substanz durch den Schmelzpunkt der Mischprobe als identisch mit diesem Produkt, das im folgenden Absatz näher beschrieben ist. Die Bildung kann man sich so vorstellen, daß 2 Moleküle Formylphenylacetanilid unter Abspaltung von Phenylacetaldehyd und Kohlendioxyd miteinander reagieren:



Die beim Erhitzen des Formylphenylessigsäureanilids entweichenden Dämpfe kondensieren sich zu einem Öl, das den charakteristischen Geruch des Phenylacetaldehyds sehr deutlich wahrnehmen läßt. Außer dieser Veränderung tritt noch eine zweite Reaktion beim Erhitzen des Formylphenylacetanilids ein, bei welcher *Diphenylharnstoff* entsteht. Wenn man das harzartige Erhitzungsprodukt mit Alkohol behandelt und das Lösungsmittel nach dem Auskrystallisieren des Anilidophenylacrylsäureanilids eindampft, so bleibt ein Sirup zurück, der bei

Digitized by Google

der Destillation in weiten Temperaturgrenzen (120—260°) übergeht. Aus dem Destillat schieden sich fast farblose Nädelchen (15 Proz. des Ausgangsmaterials) ab. Sie bestanden aus symmetrischem Diphenylharnstoff; sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 235° und zeigten in einer Mischprobe mit dieser Substanz keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. L. Knorr[1]) hat das gleiche Zersetzungsprodukt bei der Destillation des Acetessigsäureanilids beobachtet und führt seine Entstehung auf die spaltende Wirkung frei werdenden Anilins zurück. Für den vorliegenden Fall würde sich in analoger Weise die Reaktionsgleichung:

$$\begin{matrix} CH.OH \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ CONH.C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH.C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ \diagup \\ CO \\ \diagdown \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} .$$

ergeben.

β-Anilido-*α*-phenylacrylsäureanilid,

$C_6H_5.NH.CH:C(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$.

7,2 g *α*-Formylphenylacetanilid wurden mit einem Überschuß ($2^1/_2$ Moleküle) Anilin gemischt, wobei sich die Masse bis gegen 60° erwärmte. Durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die Einwirkung zu Ende geführt. Die Flüssigkeit war schließlich von Wassertröpfchen durchsetzt und die Eisenchloridreaktion des Anilids verschwunden. Beim Aufnehmen mit Wasser und Äther bildete sich ein krystallinischer Niederschlag. Die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure vom Anilin befreit, hinterließ noch etwas von derselben Substanz. Die Ausbeute an *β*-Anilido-*α*-phenylacrylsäureanilid erreichte 8,5 g (etwa 90 Proz. der berechneten Menge). Aus Aceton krystallisieren flache sechsseitige, schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 107—108°.

0,1292 g gaben 0,3796 g CO_2 und 0,0666 H_2O.

0,1432 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 16° und 719 mm Druck.

[1]) Diese Annalen **236**, 76 (1886).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{21}H_{19}ON_2$	Gef.
C	80,3	80,1
H	5,7	5,8
N	8,9	9,0

Aus Aceton und Benzol, sowie bei langsamer Krystallisation aus Methyl- und Äthylalkohol schieden sich die oben beschriebenen kleinen Platten aus. Bei rascher Krystallisation aus den Alkoholen und aus Petroläther, sowie beim Erstarren des Schmelzflusses bildeten sich farblose Nädelchen. Diese ließen sich durch Aceton in die Platten und letztere durch Petroläther wieder in die Nadeln verwandeln. Der Schmelzpunkt beider Formen war der gleiche. Eine Anhäufung der Nädelchen zeigte übrigens auch einen Stich ins Gelbliche, während sie — einzeln im Mikroskop betrachtet — ganz farblos erschienen. Gegen eine alkoholische Bromlösung verhielten sich beide Formen, von denen die eine in Aceton, die andere in Petroläther gelöst war, ganz gleich. Die Bromlösung wurde sofort entfärbt. Die alkoholische Lösung gab keine Eisenchloridreaktion, im Gegensatz zu dem ähnlich gebauten *β-Anilidophenylessigsäuremethylester*[1]), der wenigstens nach einiger Zeit Rotfärbung zeigte.

Phenylhydrazon und Pyrazolon aus Formylphenylacetanilid.

3,6 g Formylphenylacetanilid wurden mit 2 g Phenylhydrazin und 40 ccm Alkohol einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erfüllte sich die Flüssigkeit mit schwach gelblich gefärbten Krystallen in einer Menge von 4,3 g, was einer Ausbeute von 87 Proz. entspricht. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz feine farblose Nädelchen vom Schmelzp. 170—171°, die das Phenylhydrazon des Formylphenylacetanilids sind.

[1]) Diese Annalen 413, 249 (1917).

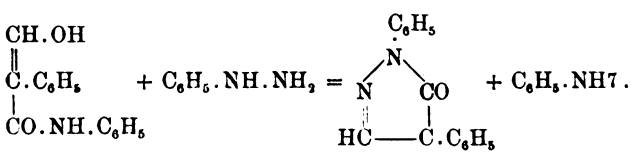
Digitized by Google

0,1074 g gaben 0,3024 CO_2 und 0,0582 H_2O.
0,1806 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2$	Gef.
C	76,6	76,8
H	5,8	6,0
N	12,8	12,9

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich das Phenylhydrazon mit intensiv violetter Farbe. Beim Aufbewahren nahm es rötliche Farbe an.

Die Substanz wurde auf 200—220° erhitzt, wobei sich *Anilin* abspaltete. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer spröden, harzartigen Masse. Aus heißem Alkohol, dem etwas Tierkohle zugesetzt wurde, krystallisierten nadelförmige Krystalle, die bei 194 bis 195° schmolzen. In konz. Schwefelsäure lösten sie sich farblos.[1]) Die Substanz ist das bekannte *1,4-Diphenyl-5-pyrazolon*, welches zuerst aus den Formylphenylessigestern erhalten worden ist.[2]) Es ist hier in folgender Reaktion entstanden:



Pyrazolone entstehen also nicht nur aus β-Ketosäure*estern*, sondern auch aus den Aniliden unter Abspaltung von Anilin. Das *1,4-Diphenyl-5-pyrazolon* ist aus dem Äthylester der Formylphenylessigsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert in Form von blättrigen Krystallen erhalten worden, während es aus dem Methylester gewonnen und aus Methylalkohol umkrystallisiert in Nadeln krystallisierte.[3]) Doch sind dies

[1]) Die Lösung wird auf Zusatz einiger Körnchen Salpeter erst grün, dann orange und gibt beim Verdünnen mit Wasser einen fleischfarbenen flockigen Niederschlag.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2932 (1887). Diese Annalen 413, 251 (1917).

[3]) Börner, Diss. Würzburg 1899, 47.

Digitized by Google

nur verschiedene Formen derselben Substanz und identisch mit obigem Produkt, wie die Mischproben ergaben, bei denen eine Herabdrückung des Schmelzpunktes nicht erfolgte. Es ist ferner beobachtet worden, daß die blättrigen Krystalle aus Alkohol unter dem Lösungsmittel sich langsam zu Nadeln umbilden und daß alkoholische Lösungen bei langem Stehen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt ausscheiden.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Formylphenylacetanilid.

Es ist nur einmal gelungen, ein Additionsprodukt von Phenylisocyanat an Formylphenylacetanilid zu erhalten. Es waren bei diesem Versuche 2 g des Anilids mit 2 g Phenylisocyanat in einem mit Säure ausgespülten, gereinigten und getrockneten Glasrohr eingeschmolzen worden. Nach $1^1/_2$ Tagen war der breiige Inhalt erstarrt. Er wurde mit 50 ccm absolutem Äther verrieben und das Unlösliche (3 g) aus Aceton umkrystallisiert. Die farblosen Nädelchen schmolzen unter Zersetzung bei 158—160°.

0,1122 g gaben 0,3034 CO_2 und 0,0480 H_2O.
0,1382 g „ 10,3 ccm Stickgas bei 21° und 715 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_3N_2$	Gef.
C	73,7	73,8
H	5,0	4,8
N	7,8	8,1

Es liegt mithin ein Additionsprodukt von Phenylisocyanat an das Formylphenylacetanilid vor. Dies geht auch aus dem stechenden Phenylisocyanatgeruch hervor, der beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht.

Bei den übrigen Versuchen verlief die Einwirkung des Phenylisocyanats anders. Nachdem die Mischung der beiden Substanzen erfolgt und das Glasrohr zugeschmolzen war, trat bei Anwendung der α-Form des Formylphenylacetanilids langsam Lösung ein, während die β-Form ungelöst blieb. In beiden Fällen zeigte sich

Digitized by Google

nach 2—3 Stunden der Beginn einer Gasentwickelung, die weiter fortschritt, während die Masse ziemlich vollständig erstarrte. Nach einigen Tagen war in den Glasröhren ein starker Druck von abgespaltenem Kohlendioxyd vorhanden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther zerrieben. Es blieb dabei das oben beschriebene, aus Anilin und Formylphenylacetanilid dargestellte *β-Anilido-α-phenylacrylsäureanilid* zurück. Der Äther enthielt noch etwas mehr davon und außerdem unverändertes Phenylisocyanat. Letzteres wurde durch Schütteln mit Wasser in den symmetrischen Diphenylharnstoff übergeführt und aus dem Äther der Rest des Anilids gewonnen. Aus 2 g *α*- oder *β*-Formylphenylacetanilid und 2 g Phenylisocyanat (dem doppelten der berechneten Menge) wurden 2,1—2,4 g des Reaktionsproduktes erhalten, was einer Ausbeute von 80—90 Proz. der theoretischen Menge entspricht. Die Reaktion entspricht folgenden Formeln:

$$\underset{\text{Formylphenyl-acetanilid}}{C_{16}H_{13}O_2N} + \underset{\text{Phenyliso-cyanat}}{C_6H_5.N:CO} = \underset{\text{Anilidophenyl-acrylsäureanilid}}{C_{21}H_{18}ON_2} + CO_2.$$

Das Anilid wurde aus Alkohol in den charakteristischen Platten vom Schmelzp. 106—108° erhalten.

0,1156 g gaben 0,3376 CO_2 und 0,0604 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{18}ON_2$	Gef.
C	80,3	79,7
H	5,7	5,8

Wodurch die Abspaltung des Kohlendioxyds veranlaßt worden war, ob dabei eine Spur Feuchtigkeit oder andere Substanzen katalytisch eingewirkt hatten, ist nicht ermittelt worden.

2-Oxy-3-phenylchinolin.

5 g Formylphenylacetanilid wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Es schieden sich feine Nädelchen ab, die

Digitized by Google

schließlich in einer zähflüssigen Masse eingebettet waren. Durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol wurde die Substanz gereinigt und schmolz dann bei 227—228°. Die Ausbeute betrug nur 0,6 g.

Besser gelingt die Darstellung mit konz. Schwefelsäure. 2 g des Formylphenylacetanilids wurden in 25 ccm stark gekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. In einigen Stunden war die ganze Menge zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit gelöst, die dann auf 75 g gemahlenes Eis gegossen wurde. Der farblose Niederschlag wurde aus Benzol wieder in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 227—228° erhalten. Die Ausbeute erreichte 90—95 Proz. der berechneten Menge.

0,1154 g gaben 0,3446 CO_2 und 0,0508 H_2O.
0,1306 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 17° und 707 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{19}ON$	Gef.
C	81,4	81,4
H	5,0	4,9
N	6,3	6,0

Die Substanz ist nach ihrer Entstehung identisch mit dem *β-Phenyl-α-carbostyril*, welches schon mehrmals auf anderem Wege dargestellt worden ist.[1]) Der Schmelzpunkt wird freilich immer etwas höher angegeben (234 bis 235°), doch geht aus einer Notiz von Pschorr hervor, daß dies der korrigierte Schmelzpunkt ist, während unsere Angabe unkorrigiert ist.

α- und *β*-Formylphenylacetanilid verhielten sich bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure völlig gleich.

Oxydation des Formylphenylacetanilids.

Überläßt man die beiden Formen des Formylphenylacetanilids oder dessen Alkoholate der Einwirkung des Luftsauerstoffs, so tritt nach einiger Zeit ein Zusammensintern der Krystalle ein und schließlich entsteht ein zähflüssiger gelbroter Sirup. Zugleich wird der Geruch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 292 (1895); **31**, 1294 (1898); **41**, 485 (1908).

Digitized by Google

nach Ameisensäure bemerkbar, wie dies auch beim Formylphenylessigester der Fall ist. Am schnellsten verläuft dieser Prozeß beim Äthylalkoholat und bei der β-Form. Die letztere ist auch beim Aufbewahren im ausgepumpten Exsiccator schon nach 2 Tagen zu einem Kuchen zusammengebacken; doch kann man in diesem Zustand durch Behandeln mit gekühltem Äther die reine β-Form größtenteils rein zurückgewinnen. Die α-Form fällt dieser Veränderung etwas langsamer anheim, das Methylalkoholat läßt sich noch länger unzersetzt aufbewahren. Nach sehr langer Zeit kommt es vor, daß aus dem oxydierten Sirup gelbe Krystalle sich abscheiden. Aus Petroläther krystallisierte diese Substanz in sternförmig gruppierten citronengelben Nädelchen vom Schmelzp. 63 bis 64°. Sie hat sich als das Phenylglyoxylsäureanilid erwiesen, das von Beckmann und Köster beschrieben worden ist.

Leicht kann man es durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. Zu einer Lösung des Formylphenylacetanilids in Aceton wurde eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis eben eine rosarote Farbe bestehen blieb. Es hatte sich Mangandioxyd abgeschieden. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde mit einer Spur Oxalsäure versetzt, bis die Lösung rein gelb war. Nach dem Abdestillieren des Acetons und Verdünnen mit Wasser fiel ein gelbes Öl aus, das in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und von Äther durch Destillation befreit wurde. Es wurde hierauf in heißem Petroläther aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisierten die oben beschriebenen hellgelben Nädelchen vom Schmelzp. 63—64°.

II. Kondensation von Ameisensäureester mit Phenylessigsäurepiperidid.

Phenylessigsäurepiperidid, $C_6H_5.CH_2.CO.N(C_5H_{10})$.

Phenylessigsäure und Piperidin verbinden sich unter Erwärmung zu *phenylessigsaurem Piperidin*, $C_6H_5.CH_2.COOH$.

Digitized by Google

$NH(C_5H_{10})$, das durch Umkrystallisieren aus Petroläther in langen feinen Nadeln vom Schmelzp. 101—103° erhalten werden kann. Beim Erhitzen dieses Salzes auf 180—200° spaltet sich Wasser ab und es entsteht das *Piperidid der Phenylessigsäure.* Zu seiner Darstellung verfährt man am besten in folgender Weise: Molekulare Mengen von Phenylessigsäure und Piperidin werden 12 bis 14 Stunden im Rohr auf 180—200° erhitzt. Der flüssige Rohrinhalt wird nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen und die Lösung zur Entfernung der unveränderten Ausgangsmaterialien nacheinander mit verdünnter Natronlauge und mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Ätherschicht wird abgedunstet und der zähflüssige gelbe Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Die Ausbeute erreichte 65—70 Proz. der theoretischen Menge. Das dickflüssige Öl siedet unter 12 mm Druck bei 200—203°, es ist fast farblos und riecht meist schwach nach Isonitril. In diesem Zustand kann es zu weitern Reaktionen verwendet werden. Eine vollständige Reinigung kann durch die Überführung in das salzsaure Salz erzielt werden. Zu diesem Zwecke wird das Vakuumdestillat in der zehnfachen Menge absoluten Äthers gelöst und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des *Hydrochlorids* zunächst als Öl, das aber beim Reiben mit dem Glasstab zu kleinen farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 84—86° erstarrt. Durch Wasser werden sie sofort unter Abscheidung des öligen Piperidids zersetzt. Nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Äther unter Vermeidung von Feuchtigkeit kann es im Exsiccator unverändert für einige Zeit aufbewahrt werden.

0,7832 g gaben 0,4684 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{18}ONCl$	Gef.
Cl	14,8	14,8

Aus diesem Salz kann man völlig reines *Phenylessigsäurepiperidid* darstellen, wenn man es in Äther suspendiert und mit Sodalösung durchschüttelt. Die Ätherschicht

Digitized by Google

wird mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, die filtrierte Lösung zunächst im Wasserbade und dann unter vermindertem Druck mit getrockneter, auf etwa 50—70° erwärmter Luft vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ist ein farbloses Öl, das beim Abkühlen unter 0° leicht erstarrt, besonders wenn man einen Impfkrystall zur Verfügung hat. Die Substanz bildet lange, farblose Nadeln, die bei + 5 bis + 7° schmelzen.

0,1396 g gaben 0,3938 CO_2 und 0,1056 H_2O.
0,1774 g „ 10,7 ccm Stickgas bei 11° und 711,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}ON$	Gef.
C	76,8	76,9
H	8,4	8,5
N	6,9	6,8

Das Phenylessigsäurepiperidid ist in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich, leicht löslich dagegen in den organischen Lösungsmitteln und in konzentrierter Salzsäure.

Formylphenylessigsäurepiperidid,

$CH(OH):C(C_6H_5).CO.N(C_5H_{10})$.

Zu einer Lösung von 30,5 g Phenylessigsäurepiperidid und 16,6 g Ameisensäureäthylester in 450 ccm absolutem Äther wurden 4 g Natriummetall in Form von dünnem Draht hinzugegeben. Die anfänglich geringe Wasserstoffentwickelung wurde allmählich etwas lebhafter, und unter schwacher Erwärmung schritt die Reaktion langsam fort. Das Natrium war innerhalb 10 bis 12 Stunden verschwunden, und die *Natriumverbindung des Formylphenylessigsäurepiperidids* hatte sich als farbloses Krystallpulver abgeschieden. Die Ausbeute betrug über 80 Proz. der Theorie, wenige Prozent blieben in dem Äther gelöst, der außerdem nahezu 20 Proz. des angewandten Piperidids unverändert enthielt. Die Anwendung einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung als Kondensationsmittel war hier nicht von Vorteil, die Ausbeute ergab kaum die Hälfte des Produkts. Die Natriumverbindung ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht, in Äther, Benzol und

Digitized by Google

Petroläther unlöslich. Umkrystallisieren ließ sie sich nicht und enthielt in dem rohen Zustand ein wenig mehr als die berechnete Menge Natrium.

0,5084 g gaben 0,1602 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2NNa$	Gef.
Na	9,1	10,2

a) *Zersetzung der Natriumverbindung durch plötzliches Übersäuern.*

5 g der Natriumverbindung wurden in 150 ccm eiskalten Wassers gelöst und die klare, gelblich gefärbte Lösung unter guter Kühlung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure einturbiniert. Es fiel sofort ein gelblichweißer krystallinischer Niederschlag, der rasch abgesaugt und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen wurde. Es waren nach dem Trocknen im Exsiccator etwa 4 g eines fein krystallinischen Pulvers erhalten worden, das zwischen 110 und 116° schmolz und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid deutlich violett gefärbt wurde.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther entstehen undeutlich ausgebildete, mikroskopisch kleine farblose Krystalle vom Schmelzp. 104—106°, mit violetter Eisenreaktion. Nach den Verhältnissen beim Anilid zu schließen, ist das höher schmelzende Rohprodukt unreine β-Form, die umkrystallisierte Substanz aber α-Form.

0,1538 g gaben 0,4078 CO_2 und 0,0994 H_2O.
0,1990 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 22° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_2N$	Gef.
C	72,7	72,3
H	7,4	7,2
N	6,1	5,9

An der Luft verwandelt sich die Substanz in eine gelbe teigähnliche Masse, die nach längerer Zeit erhärtet. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Ameisensäure auf. Es handelt sich also wohl um eine Luftoxydation, wie beim

Digitized by Google

Anilid. Die alkoholische Lösung färbte sich mit Eisenchlorid violett, mit Kupferacetat grün. Die Eisenfärbung verschwindet beim Stehen, und aus der mit Kupferacetat versetzten Lösung schieden sich bald Nädelchen des farblosen unten beschriebenen Alkoholats ab. Die Substanz addiert sowohl Wasser wie auch Alkohole unter Bildung von Hydrat bzw. Alkoholaten.

Während das höher schmelzende Rohprodukt der Schwefelsäurefällung in Wasser fast unlöslich ist, wird die eben beschriebene niedrigerschmelzende (α-)Form etwas leichter aufgenommen. Man bemerkt dabei folgende Erscheinung: Eine kleine Probe mit Wasser geschüttelt, löst sich, die Lösung scheidet dann aber nach kurzer Zeit die farblosen Nadeln des schwerlöslichen Hydrates ab.

b) *Zersetzung der Natriumverbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung.*

Nach Analogie mit den Formylphenylessigestern sollte man hierbei die Abscheidung der niedriger schmelzenden α-Form erwarten. Weil aber die Fällung längere Zeit in Anspruch nimmt, tritt die Addition von Wasser ein und man erhält das eben erwähnte *Hydrat des Formylphenylessigsäurepiperidids.*

In die klare eiskalte Lösung von 5 g der Natriumverbindung wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Die Flüssigkeit begann sich nach einiger Zeit zu trüben, schied dann allmählich einen farblosen krystallinischen Niederschlag ab, dessen Menge beim Stehen der Flüssigkeit in der Kälte noch zunahm. Es waren so 4,4 g feiner kurzer Nädelchen vom Schmelzp. 100—105° erhalten worden. Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung dieser Substanz nicht. Aus Aceton krystallisiert sie als ein Filz haarfeiner farbloser glänzender Nädelchen vom Schmelzpunkt 114° ohne Eisenchloridreaktion. Diese sind das reine

Digitized by Google

Hydrat des Formylphenylessigsäurepiperidids,

$$CH(OH)_2.CH(C_6H_5).CO.N(C_5H_{10}),$$

das von bemerkenswerter Beständigkeit ist. Analyse II ist z. B. mit einem Präparat ausgeführt worden, das 24 Stunden im Schwefelsäureexsiccator gestanden hatte.

I. 0,1542 g gaben 0,3806 CO_2 und 0,1050 H_2O.
0,1640 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 12° und 718 mm Druck
II. 0,1522 g „ 0,3788 CO_2 und 0,1050 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{19}O_3N$	Gef. I	Gef. II
C	67,5	67,3	67,9
H	7,6	7,6	7,7
N	5,6	5,8	—

Erst bei längerem Trocknen über Schwefelsäure verwittert dieses Hydrat, wobei der glänzende Krystallfilz matt wird. Zur Bestimmung des Hydratwassers wurde die Substanz im Vakuum 8 Stunden auf 70—80° erwärmt.

0,1350 g verloren 0,0096 g an Gewicht.

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_2N.H_2O$	Gef.
H_2O	7,2	7,1

Der Rückstand zeigte violette Eisenchloridreaktion und schmolz bei 122°. (β-Form des Formylphenylessigsäurepiperidids?) Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther krystallisierten Nädelchen, deren Schmelzpunkt 110—112° betrug. Bei wiederholtem Krystallisieren sank der Schmelzpunkt noch tiefer, und es spricht alles dafür, daß auf diesem Wege wieder das oben beschriebene wasserfreie Piperidid vom Schmelzp. 104—106° (α-Form?) entsteht.

Das Hydrat ist in Aceton, Chloroform und Wasser schwerlöslich. Es scheint dabei zuerst zu einer kleisterähnlichen Masse aufzuquellen. Will man es aus diesen Medien umkrystallisieren, so darf man nicht zu lange kochen. Ziemlich unvermittelt erhöht sich auf einmal die Löslichkeit und es entstehen schwer krystallisierende Zersetzungsprodukte.

Die Alkohole verwandeln das Hydrat in *Alkoholate.*

Digitized by Google

Das Methylalkoholat, $C_{14}H_{17}O_2N.CH_3OH$, bildet sich beim zweimaligen Umkrystallisieren des Hydrats aus kochendem reinem Holzgeist. Es bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 116—117°, die keine Eisenchloridfärbung zeigen.

I. 0,1394 g gaben 0,3482 CO_2 und 0,0992 H_2O.
0,1578 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 14° u. 717,5 mm Druck.
II. 0,1322 g „ 0,3340 CO_2 und 0,0962 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_3N$	Gef. I	Gef. II
C	68,4	68,1	68,8
H	8,0	8,0	8,1
N	5,3	5,5	—

Zur Bestimmung des Methylalkohols wurde 7 Stunden im Vakuum auf 70—80° erwärmt.

0,5096 g verloren 0,0136 g an Gewicht.

Ber. für $C_{14}H_{17}O_2N.CH_3OH$		Gef.
CH_3OH	12.2	12,8

Der Rückstand zeigte wieder Eisenchloridreaktion und schmolz bei 108—109°.

Das Methylalkoholat wird auch aus der Schwefelsäurefällung (der rohen β-Form?) durch öfters *wiederholtes* Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhalten. Aus warmem Benzol krystallisiert es unverändert. Beim Schmelzen verliert es den Alkohol und zeigt wieder Eisenreaktion.

Das Äthylalkoholat des Formylphenylessigsäurepiperidids, $C_{14}H_{17}O_2N.C_2H_5OH$, wird wie das Methylalkohol-Additionsprodukt erhalten. Es krystallisiert in kleinen mikroskopischen Täfelchen, bei langsamer Abscheidung auch in langen Prismen, schmilzt bei 98° und zeigt Eisenchloridreaktion erst nach dem Schmelzen, wobei Alkohol abgespalten wird. Es kann auch aus Benzol umkrystallisiert werden.

I. 0,1550 g gaben 0,3922 CO_2.
0,1976 g „ 9,1 ccm Stickgas bei 23° u. 721 mm Druck.
II. 0,1648 g „ 0,4186 CO_2 und 0,1212 H_2O.

Digitized by Google

III. 0,1384 g „ 0,3520 CO_2 „ 0,1058 H_2O.
0,1776 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 23° u. 712 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{23}O_3N$	Gef. I	II	III
C	69,3	69,1	69,3	69,4
H	8,3	—	8,2	8,5
N	5,1	5,0	—	5,3

Der Alkohol wird im evakuierten Exsiccator nur langsam abgegeben. Nach 16 Tagen entsprach die Gewichtsabnahme erst 80 Proz. des für ein Molekül Alkohol berechneten Betrages, während gleichzeitig die Zersetzung unter Gelbfärbung begann. Dagegen verloren 0,5288 g, während 20 Stunden im Vakuum auf 80—90° erhitzt, 0,0908 g an Gewicht.

Ber. für $C_{14}H_{17}O_2N.C_2H_5OH$	Gef.
C_2H_5OH 16,2	17,2

Der Rückstand war in diesem Fall nur wenig zersetzt, roch aber nach Phenylacetaldehyd. Aus Äther krystallisierte er in mikroskopischen Kryställchen mit dem Schmelzp. 104—106° und starker Eisenchloridreaktion. Wir halten sie für die α-Form des Formylphenylessigsäurepiperidids, die bereits oben beschrieben wurde, obwohl sie nach der Analyse noch nicht völlig rein war.

0,1308 g gaben 0,3426 CO_2 und 0,0900 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_2N$	Gef.
C	72,4	71,5
H	7,4	7,7

Phenylhydrazon des Formylphenylessigsäurepiperidids,

$C_6H_5.NH.N:CH.CH(C_6H_5).CO.N.(C_5H_{10})$.

5 g Piperidid wurden mit 2,1 g Phenylhydrazin in 30 ccm Alkohol einige Zeit gekocht. Beim Erkalten schied sich das Phenylhydrazon als rötlich gefärbte Krystallmasse in einer Ausbeute von 75—80 Proz. ab, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Es bildet farblose, rechteckige Platten mit abgestumpften Ecken und schmilzt bei 158—159°. Ein zweimal um-

Digitized by Google

krystallisiertes und nur über Nacht im Exsiccator getrocknetes Präparat wurde analysiert. Bei längerem Aufbewahren tritt eine allmähliche Zersetzung unter Braunrotfärbung ein.

0,1656 g gaben 0,4554 CO_2 und 0,1108 H_2O.
0,1698 g „ 20,0 ccm Stickgas bei 21° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{23}ON_3$	Gef.
C	74,8	75,0
H	7,1	7,5
N	13,1	13.0

Das Phenylhydrazon ist in Alkohol, Benzol, Aceton leicht, in Äther schwerer und in Petroläther fast nicht löslich. Von konz. Schwefelsäure wird es mit tief violetter Farbe aufgenommen.

Durch Erhitzen wird es unter Abspaltung von Piperidin in das gleiche 1,4-Diphenyl-5-pyrazolon verwandelt, das auch aus den Estern und dem Anilid der Formylphenylessigsäure entsteht. Eine Probe des Phenylhydrazons wurde auf 180—200° erhitzt, wobei unter Dampfblasenentwickelung das an seinem Geruch und der alkalischen Reaktion leicht erkennbare Piperidin entwich. Die zurückgebliebene Schmelze wurde nach dem Erkalten in Alkohol gelöst und mit diesem in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Es bildete sich ein Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol derbe Nädelchen vom Schmelzp. 195—196° ergab, deren Identität mit dem 1,4-Diphenyl-5-pyrazolon durch die Mischprobe erwiesen wurde.

0,1462 g gaben 0,4120 CO_2 und 0,0696 H_2O.
0,1500 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 25° und 715 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_2$	Gef.
C	76,3	76,8
H	5,1	5,3
N	11,8	11,8

Digitized by Google

III. Kondensation von Ameisensäureester mit Phenylessigsäurediphenylamid.

Darstellung von Phenylessigsäurediphenylamid.

Diese Substanz wurde in etwas anderer Weise dargestellt, als es von Hausknecht[1]) geschehen ist. Zu einer Mischung von molekularen Mengen Diphenylamin und Pyridin wurde Phenylacetylchlorid ebenfalls in molekularem Verhältnis hinzutropfen gelassen, während das Reaktionsgefäß mit Eiswasser kühl gehalten wurde. Es entstand sofort ein Niederschlag von salzsaurem Pyridin. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Masse mit Wasser und Äther geschüttelt, wobei alles bis auf eine geringe Menge eines fast farblosen krystallinischen Nebenproduktes[1]) in Lösung ging. Die Ätherschicht wurde abgehoben, mit etwas verdünnter Natronlauge gewaschen und getrocknet. Beim Einengen krystallisierte das *Phenylessigsäurediphenylamid* in feinen Nädelchen fast rein aus. Aus Alkohol kann man es ganz rein und farblos mit dem Schmelzp. 73—74° (Hausknecht gibt 72° an) erhalten. Die Ausbeute erreichte 65 Proz. der theoretischen Menge.

0,1320 g gaben 0,4026 CO_2 und 0,0676 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{17}ON$	Gef.
C	83,6	83,2
H	6,0	5,7

Formylphenylessigester aus Ameisensäureester und Phenylessigsäurediphenylamid.

17,5 g Kalium (das anderthalbfache der molekularen Menge) wurden in 80 ccm wasserfreiem Alkohol und 250 ccm absolutem Äther gelöst und hierzu eine Suspension von 85,8 g Phenylessigsäurediphenylamid und 44 g Ameisensäureester gegeben. Es trat dabei völlige Lösung ein, und die Flüssigkeit färbte sich gelb. Nach etwa einer

[1]) Dieses ist möglicherweise das von Wedekind (diese Annalen 378, 276 (1911) beschriebene α'-Benzyl-β,β'-diphenylpyronon, das aus Phenylacetylchlorid entsteht.

Digitized by Google

halben Stunde begann die Ausscheidung von farblosen Kryställchen, die sich zunächst an den Gefäßwandungen absetzten. Nach 1—2 Tagen war die Reaktion beendet, und die Menge des Niederschlags nahm nicht mehr zu. Diese Substanz erwies sich als die Kaliumverbindung des *Formylphenylessigsäureäthylesters*, die völlig frei von Stickstoff war. Aus der ätherischen Lösung konnte durch Schütteln mit Wasser noch eine kleine Menge dieser Verbindung entfernt werden, im übrigen enthielt sie das abgespaltene *Diphenylamin* (Schmelzp. 54°). Die Ausbeute an beiden Produkten war quantitativ. (70 g statt 69 g Kaliumverbindung und 48 g statt 50,7 g Diphenylamin). Der Formylphenylessigester wurde in Substanz isoliert und in die charakteristische Kupferverbindung übergeführt.

Das gleiche Ergebnis hatte die Kondensation bei Anwendung von metallischem Natrium. 17,2 g Phenylessigsäurediphenylamid wurden in 500 ccm absolutem Äther gelöst, mit 1,4 g Natrium in Drahtform versetzt und 7 g (das $1^1/_2$fache der berechneten Menge) Ameisensäureäthylester zugegeben. Die Reaktion verlief sehr langsam und war erst nach einer Woche zu Ende. Die entstandene Natriumverbindung hatte sich als unfiltrierbare, flockige Suspension abgeschieden. Es wurde deshalb mehrfach mit nicht zu großen Mengen Wasser geschüttelt. Aus der wäßrigen Schicht schied Säure den *Formylphenylessigsäureäthylester* wieder in völlig quantitativer Ausbeute (11 g statt 10,6 g) ab, während die Ätherlösung die ganze Menge des freien Diphenylamins (10 g statt 11,1 g) hinterließ.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von Heyden, A.-G., zu Radebeul bei Dresden].

Die Diazosynthese aromatischer Arsinsäuren und ihre theoretische Deutung im Zusammenhang mit ähnlichen Reaktionen. Ein arsenhaltiges Nebenprodukt;

von *Hans Schmidt.*

Gießt man eine Diazobenzolchloridlösung zu einer Lösung von Natriumarsenit, so schäumt die Flüssigkeit auf, wie wenn man Salzsäure in Sodalösung gießt. Der Schaum ist kirschrot, später gelbbraun gefärbt und es tritt ein schwacher Benzolgeruch auf. Diese charakteristische Reaktion ist schon von verschiedenen Forschern beobachtet worden, so von Königs[1]) und von Gutmann[2]); beide sahen in ihr einen Reduktionsvorgang. Gutmann stellte als Reaktionsprodukte einerseits Stickstoff und Benzol und andererseits Natriumarsenat fest:

$$C_6H_5N_2ONa + AsO_3Na_3 + HOH = C_6H_6 + N_2 + Na_3AsO_4 + NaOH.$$

In Wirklichkeit ist aber der Reduktionsprozeß nur ein Teil des sich abspielenden Vorgangs. Daneben[3]) *tritt der Arsenrest an Stelle der Diazogruppe in den Kern ein: es wird Phenylarsinsäure gebildet.* Diese Beobachtung wurde unabhängig kurz nacheinander von Bart[4]) (Dürck-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2672 Fußnote (1890).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 821 (1912).

[3]) Auch unter den von Gutmann beschriebenen Bedingungen. Gutmann titrierte nach der Reaktion mit Jod, wieviel As_2O_3 verschwunden war. Der Fehlbetrag ist nicht nur Na_3AsO_4, wie Gutmann annimmt, sondern $Na_3AsO_4 + C_6H_5AsO_3Na_2$.

[4]) Bart wurde das D.R.P. 250264, der chemischen Fabrik von Heyden das D.R.P. 264924 erteilt. Eine wissenschaftliche

Digitized by Google

heim) und von mir in der chemischen Fabrik von Heyden gemacht. Herrn Dr. Philipp bin ich für die Anregung unter Hinweis auf eine Dissertation[1]), in welcher der Gedanke zu der Synthese ausgesprochen ist, sowie für einige Ratschläge zu Beginn der Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Ich fand die beste Bedingung für die Bildung von Phenylarsinsäure aus Diazobenzol und auch für viele Kernsubstitutionsprodukte, wenn die Alkalitätsverhältnisse so geregelt sind, daß die Umsetzung nach folgender Gleichung verlaufen kann:

$$C_6H_5N_2Cl + AsO_3HK_2 = C_6H_5As(O_3HK) + KCl + N_2.$$

Die Reaktion setzt *spontan* ein und die Diazoverbindung ist nach kurzer Zeit nicht mehr durch Kuppeln nachzuweisen.

Auf diese Weise erhält man z. B. aus o-Nitrodiazobenzol bis nahe an 90 Proz. der Theorie an o-Nitrophenylarsinsäure, bei vielen anderen Arsinsäuren ist aber die Menge der arsenfreien Reaktionsprodukte (auch Azoverbindungen usw.) erheblicher. In stärker alkalischer Lösung tritt allgemein der Reduktionsprozeß mehr in den Vordergrund und die Ausbeute an Arsinsäure ist schlechter. Auch in saurer Lösung ist z. B. beim Diazobenzol die Ausbeute schlechter. Doch ist bei stark sauren Sub-

---

Veröffentlichung ist bisher weder von Bart noch von mir erfolgt. Doch ist die Anwendung für besondere Fälle nach Bekanntwerden der Patentvorschriften einige Male in der Literatur erwähnt. Wenn ich es jetzt unternehme, an dieser Stelle die Diazosynthese zu beschreiben, die theoretische und wegen ihres weiten Verwendungsbereiches für das Laboratorium präparative Bedeutung hat außer ihrer technischen, so wird sich daraus auch eine Klärung der experimentellen Tatsachen ergeben; doch vermeide ich es, auf den Inhalt der verschiedenen Patentschriften (außer den genannten noch die D.R.P. 254345, 254092 und 268172) einzugehen, auch wenn sich Divergenzen mit dem hier zu Sagenden ergeben.

[1]) Inaug.-Diss. von Lösner, Rostock 1893, S. 15. Lösner ist aber die Ausführung nicht gelungen.

Digitized by Google

stituenten im Benzolkern die saure Reaktion für die Umsetzung günstig.[1])

Mehrere Umstände sind bei dieser neuen Umsetzung der Diazoverbindungen von Interesse und bedürfen einer Erörterung. Erstens das spontane Eintreten und die meistens sehr schnelle Vollendung der Reaktion; hierdurch unterscheidet sie sich von den meisten anderen Diazosynthesen. Dann der Umstand, daß die Umsetzung mit einem Übergang des Arsens aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand verbunden ist.

In der summarischen Gleichung

$$C_6H_5N_2Cl + AsO_3H_3 = C_6H_5(AsO_3H_2) + N_2 + HCl$$

läßt sich die entstandene Arsenverbindung sowohl als $C_6H_5OAs(OH)_2$, Arsenigsäurephenolester formulieren wie auch als $C_6H_5AsO_3H_2$, Phenylarsinsäure, welche tatsächlich entsteht.

Der Vorgang ist ähnlich einer Anzahl von Reaktionen, deren Deutung von jeher Schwierigkeiten gemacht hat. Es ist dies die Bildung von Nitroverbindungen und Sulfonsäuren aus Diazoverbindungen und salpetriger bzw. schwefliger Säure und die Bildung von Alkylsulfonsäuren, [-phosphinsäuren][2]), -arsinsäuren, -stannonsäuren[3]) und -nitroverbindungen aus Halogen-

[1]) Da über diesen letzten Punkt bereits genauere Angaben in der Literatur gemacht sind, erwähne ich dies nur im Rahmen des Ganzen und verweise auf die Arbeiten von Karrer, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1061 (1915) und Benda, Journ. prakt. Chem. **95**, 75 (1917).

[2]) Für die phosphorige Säure liegt wenig experimentelles Material vor. Nach Auger [Compt. rend. **139**, 639 (1904). Zentralbl. **1904**, II, 1536] reagiert H_3PO_3 in alkalischer Lösung nicht mit Alkylhalogeniden, wohl aber tut dies nach Michaëlis und Becker [Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1003 (1897)] die Verbindung

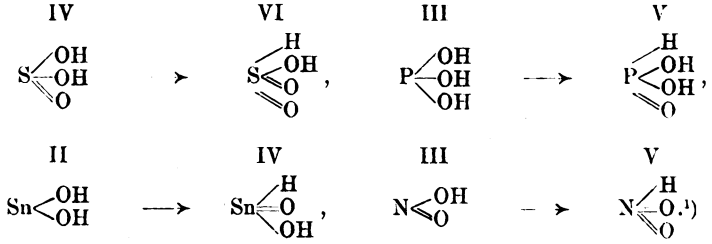
$$(C_2H_5O)_2P{<}^{O}_{Na}.$$

[3]) Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1442 (1883). Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3303 (1902). Pfeiffer und Lehnhardt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1054 (1903). Vgl. auch Hantzsch, Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 289 (1902).

Digitized by Google

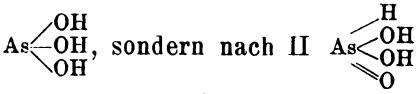
alkylen und den Salzen der schwefligen, phosphorigen, arsenigen und salpetrigen Säure sowie Zinnoxydulnatron.

Das Gemeinsame bei diesen Umsetzungen ist der Übergang von einer niedrigen in eine höhere Wertigkeitsstufe ohne Einwirkung eines Oxydationsmittels, durch intramolekulare Atomverschiebung. Zur strukturchemischen Deutung wird bekanntlich angenommen, daß dieser Übergang nicht erst während der Umsetzung stattfindet, sondern daß die genannten Säuren bzw. ihre Salze bereits als solche in einer tautomeren Form existieren, welche als Derivat einer höheren Wertigkeitsstufe formuliert wird, also:

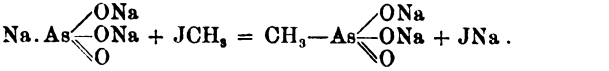


Auch für die arsenige Säure bzw. ihre Salze ist eine solche Formulierung zur Erklärung der Umsetzung mit Jodalkyl zu Alkylarsinsäure bereits[2]) angewendet worden.

Die arsenige Säure reagiert danach nicht nach I



sondern nach II



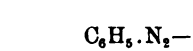
[1]) Bzw. s. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 755 (1901).

[2]) Klinger und Kreutz, diese Ann. **249**, 154 (1889); Auger, Compt. rend. **137**, 725 (1903). Zentralbl. **1904**, I, 80. Vgl. dagegen Michaël, Journ. prakt. Chem. **60**, 307 (1899).

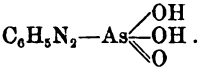
Digitized by Google

Will man diese Formulierung auf die Umsetzung der Diazoverbindungen anwenden, so müßte mit 1 ein Zwischenprodukt III, mit II eines von der Form IV entstehen

III



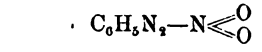
IV



III würde bei der Stickstoffabspaltung Arsenigsäurephenolester geben, der in Gegenwart von Wasser in arsenige Säure und Phenol zerfallen müßte.[1]) IV müßte bei der geringen Neigung des Stickstoffs sich mit Arsen zu verbinden, bei der großen Spannung, die in einer solchen Verbindung bestehen wird, spontan in N_2 und die Arsinsäure zerfallen. *Dies steht mit der Tatsache der sehr heftigen und fast momentanen, spontanen Stickstoffabspaltung gut im Einklang.*

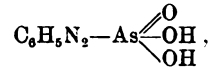
Bei der Umsetzung von Kaliumnitrit mit Diazoverbindungen entweicht nach T. Sandmeyer[2]) Stickstoff und es tritt „der von der salpetrigen Säure übrig gebliebene Rest —O—N=O nach Umlagerung zur Nitrogruppe —N$\lessdot^{O}_{O}$ in die Lücke ein", aber die Stickstoffabspaltung erfolgt hier erst bei Zugabe von Kupferverbindungen. Mit arsenigsaurem Salz dagegen tritt sie spontan ohne Kupfer[3]) ein, ebenso die in der folgenden Abhandlung zu beschreibende Umsetzung mit Antimonoxyd. Nimmt man als Zwischenprodukte an

I



und

II



so leuchtet ein, *daß II mit der* N-As-*Bindung (ebenso auch*

[1]) Bekannt ist der tertiäre Ester $(C_6H_5O)_3As$, der durch Wasser sofort zerlegt wird. Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 620 (1895).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1494 (1887).

[3]) Cu vermag nur in einigen Fällen unter bestimmten Bedingungen die Reaktion der Diazoverbindungen mit arseniger Säure qualitativ und quantitativ zu beeinflussen.

Digitized by Google

die analoge Verbindung mit N-Sb-*Bindung*) *labil sein muß, I dagegen mit* N-N-*Bindung stabiler.* I wird erst durch Zugabe von Kupferverbindungen, welche bekanntlich, wahrscheinlich an die N_2-Bindung sich anlagernd, Zwischenprodukte mit außerordentlich labiler N-Cu-Bindung geben, unter rapider N_2-Entbindung in die Nitroverbindung übergeführt. Daneben entsteht Phenol, wohl aus dem Zwischenprodukt $C_6H_5N_2ONO$. Nach Hantzsch[1]) gibt das Doppelsalz $2C_6H_5N_2NO_3$, $Hg(NO_2)_2$ beim Kochen mit Wasser nur Phenol bzw. Nitrophenol, bei Zusatz von Kupferpulver so gut wie quantitativ Nitrobenzol.

Auch mit schwefliger Säure spaltet sich N_2 erst nach Zugabe von Kupferverbindungen ab. Landsberg[2]) erhielt aus Diazobenzolsulfat und schwefliger Säure bei Gegenwart von Cuprohydroxyd Benzolsulfonsäure, während Gattermann[3]) durch gleichzeitig reduzierende Wirkung der reichlich angewendeten Kupferpaste Benzolsulfinsäure gewinnt. Beide arbeiten in mineralsaurer Lösung.

Während somit das spontane Eintreten der Diazospaltung mit arseniger und antimoniger Säure gegenüber der salpetrigen und schwefligen Säure befriedigend erklärt sein dürfte, ist im übrigen die bisher für analoge Fälle angenommene Valenztautomerie:

recht unbefriedigend. Formuliert man im Sinne der Wernerschen Theorie die arsenige Säure $(AsO_3H)H_2$, so wird diese Schwierigkeit zwar behoben, aber es scheint nicht ohne Hilfshypothesen klar aus der Formel ersichtlich, warum das im Komplex stehende Wasser-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2551 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1454 (1890).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1136 (1899); s. auch Staudinger und Pfenninger, Ber. d. d. chem. **49**, 1951 (1916)

Digitized by Google

stoffatom so leicht gegen den Phenylrest austauschbar sein soll.

Eine meines Erachtens einleuchtendere Vorstellung von dem Wesen der Diazosynthese (und der angeführten analogen Reaktionen) gewinnt man, wenn man die Annahme, daß die arsenige Säure in besonderer Form (fünfwertig) präformiert in die Umsetzung eingeht, ganz fallen läßt und sich vor Augen stellt, daß die Bildung der Phenylarsinsäure (und der analogen Kohlenstoffverbindungen bei den anderen Reaktionen)[1]) in ihrem Endergebnis einer Oxydation gleichkommt. Das tertium comparationis liegt darin, daß die Kohlenstoffverbindung sich wie Sauerstoff an die arsenige Säure *anlagert.* Der — durch Nebenvalenzen vermittelten — Anlagerung folgt die Abspaltung von Alkalihalogenid bzw. Wasser und bei Diazoverbindungen auch von Stickstoff:

$$O + As(OK)_3 = O{=}As(OK)_3\,,$$

$$CH_3J + As(OK)_3 = \overset{CH_3}{\underset{J}{>}}As\lessdot\overset{(OK)_2}{OK} = CH_3{-}As\lessdot\overset{(OK)_2}{O} + KJ\,,$$

$$C_6H_5 \cdot N_2OH + As\overset{(OH)_2}{OK} = \overset{C_6H_5N_2}{\underset{OH}{>}}As\lessdot\overset{(OH)_2}{OK}$$

$$= C_6H_5As\lessdot\begin{matrix}OH\\OK\\O\end{matrix} + N_2 + HOH\,.$$

Die oben gegebene Erklärung, welche die *spontane* Abspaltbarkeit des Diazostickstoffs mit Arsenit (und Antimonit) im Gegensatz zum Nitrit plausibel macht, gilt natürlich auch hier. Auch hier wird ja ein labiles Zwischenprodukt mit N-As-Bindung angenommen.

Die bekannte Tatsache, daß einige der angeführten analogen Reaktionen in doppelter Richtung verlaufen können, also z. B. aus Nitrit und Alkalihalogenid sich neben Nitrokohlenwasserstoff auch Alkylnitrit bilden kann,

---

[1]) Für den speziellen Fall der Reaktion von Jodmethyl mit Arsenit findet sich diese theoretische Deutung neben der obengenannten u. a. schon bei Klinger u. Kreutz a. a. O.

Digitized by Google

ist so zu erklären, daß das Alkalihalogenid auch mit den Alkaliionen des Nitrits reagieren kann.[1])

Die auf S. 161 aufgeführten Umsetzungen, welche durch diese und die folgende Mitteilung um zwei neue, die Diazosynthese der Arsinsäuren und Stibinsäuren vermehrt sind, lassen sich als *eine Gruppe von Einführungsmethoden anorganischer Säurereste in Kohlenstoffverbindungen* zusammenfassen und zwar, den beiden erörterten Theorien entsprechend, etwa in folgenden zwei Formulierungen:

I. Die Säuren H_2SnO_2, H_2SO_3, HNO_2, $[H_3PO_3]$, H_3AsO_3 und H_3SbO_3[2]) können in Formen existieren, welche ein Wasserstoffatom in besonderer Bindung enthalten; diese labile Form wird stabilisiert, wenn der besonders gebundene H durch einen organischen Rest ersetzt wird. Der Eintritt des organischen Restes erfolgt bei H_2SnO_2, H_2SO_3, HNO_2, $[H_3PO_3]$, H_3AsO_3 bei Umsetzung der Salze mit organischen Halogeniden, bei H_2SO_3, HNO_2, H_3AsO_3, H_3SbO_3 bei Umsetzung der Salze oder auch der freien Säuren mit Diazoverbindungen unter Austritt von Stickstoff.

II. Die in I angeführten Säuren bzw. ihre Salze können in einer der Anlagerung von Sauerstoff vergleichbaren Weise Alkalihalogenide bzw. Diazoverbindungen anlagern, wobei unter Austritt von Halogenalkali bzw. Wasser und im letzteren Falle auch von Stickstoff — Abkömmlinge der höherwertigen gesättigten Säuren entstehen.

Gegenüber den meisten anderen Diazospaltungen ist die günstigste Bedingung für die Umsetzung mit arseniger Säure neutrale oder schwach alkalische Reaktion. Immerhin steht das nicht in Widerspruch mit der Hantzschschen Theorie, wonach die Syndiazoform (normale) es ist,

---

[1]) Einen anderen Erklärungsversuch s. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1353 (1898).

[2]) Ich habe schematisch diese Säuren als Orthohydrate formuliert.

Digitized by Google

welche die Diazospaltungen erleidet. Auch die Tatsache, daß bei stark sauren Substituenten im Benzolkern die saure Reaktion günstig ist, steht damit im Einklang.[1]) Wenn auch bei solchen normalen Diazotaten, welche sich nicht schnell in die Iso(anti-)form umlagern, die Ausbeute an Arsinsäuren in alkalischer Lösung trotzdem schlechter ist, so liegt das an dem Vorwiegen des Reduktionsprozesses unter diesen Umständen. Isodiazobenzolkali gibt, wie zu erwarten, auch bei langem Erwärmen mit Natriumarsenitlösung nur ganz wenig Phenylarsinsäure.

Außer den erwähnten arsenfreien Nebenprodukten (Königs nennt außer Benzol noch Azobenzol, Hydrazobenzol und Anilin) treten auch *arsenhaltige Nebenprodukte* auf, deren hauptsächliches ich als *Phenylphenylenarsinsäure* $C_6H_5.C_6H_4.AsO_3H_2$ erkannt habe. Ein analoges Nebenprodukt wurde aus m-Nitrodiazobenzol, nicht aber aus o-Nitrodiazobenzol erhalten.

Diphenylderivate treten bekanntlich häufig bei Diazospaltungen auf. Entweder es vereinigen sich zwei Phenylreste nach völligem Austritt der Diazogruppe bei Gegenwart von reduzierenden Agenzien zu Diphenyl, oder es tritt der vom Diazomolekül übrig bleibende Phenylrest substituierend in andere anwesende Benzolverbindungen ein. Nach der letzten Art ist z. B. die Bildung von o- und p-Oxy- und -Amidodiphenyl[2]) zu erklären, die aus Diazobenzol am besten bei Gegenwart von überschüssigem Phenol bzw. Anilin entstehen.

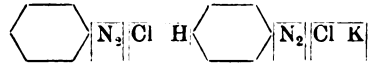
Hiervon ist die — übrigens auch unter anderen Bedingungen eintretende — Bildung von Phenylphenylenarsinsäure prinzipiell verschieden. Diese müßte sonst

[1]) „Je negativer der Benzolrest wird, um so mehr wird der Syndiazotypus begünstigt" (gegenüber dem Diazoniumtypus). Hantzsch, Die Diazoverbindungen. 1903. S. 51.

[2]) Hirsch, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 3705 (1890); 25, 1973 (1892). Morris, Macintire und Corse, Am. chem. Journ. 29, 120 (1903). Zentralbl. 1903, I, 705.

Digitized by Google

durch Einwirkung von Diazobenzol auf schon gebildete Phenylarsinsäure entstehen, was aber nicht der Fall ist. Es muß also angenommen werden, daß im Augenblick der Umsetzung des Diazorestes mit der arsenigen Säure ein H-Atom (wahrscheinlich o und p) des Benzolkerns labil, der Substitution zugänglich ist.



Es liegt nahe, hier an die Vorstellungen von Cain[1]) zu denken, der bekanntlich für die Diazoverbindungen Konstitutionsformeln aufgestellt hat, in welchen das [o- und] p-ständige Kohlenstoffatom direkt an der Bindung der Diazogruppe beteiligt ist. Mit dieser Theorie läßt sich die Annahme gut vereinigen, daß das [o- bzw.] p-ständige H-Atom beweglich, dem Austausch zugänglich ist, besonders im Augenblick der N_2-Abspaltung. So könnte die Bildung von Phenylphenylenarsinsäure als Stütze der Cainschen Theorie angesehen werden.

Experimentelles.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema

$$ArN_2X + K_2HAsO_3 = ArAsO_3HK + N_2 + KX.$$

Man stellt sich zweckmäßig eine Vorratslösung von Arsenit her, indem man 198 g arsenige Säure in 800 ccm 5n-Kalilauge löst und diese Lösung auf 1 Liter auffüllt; sie enthält K_2HAsO_3, 50 ccm sind auf $^1/_{10}$ Mol Diazoverbindung zu rechnen. Ein Überschuß an K_2HAsO_3 wird durch Zugabe von 5n-Säure in KH_2AsO_3 verwandelt.

Phenylarsinsäure, $C_6H_5AsO_3H_2$.

28 g Anilin werden in 180 ccm 5n-Schwefelsäure und 600 ccm Wasser diazotiert, dann unter fortgesetztem Rühren 60 ccm 5n-Kalilauge zugegeben (Eis) und danach 180 ccm der Kaliumarsenitlösung, der vorher 300 ccm Wasser und 12 ccm 5n-Schwefelsäure

[1]) Journ. chem. soc. **91**, 1049 (1907). Zentralbl. **1907**, II. 587.

Digitized by Google

zugefügt waren. Eine spontane Stickstoffentwicklung setzt ein, der Schaum füllt etwa einen 10 Liter-Stutzen zu $^2/_3$. Nach einer halben Stunde kuppelt die neutral oder nahezu neutral reagierende Lösung nicht mehr mit R-Salzlösung. Man macht alkalisch, filtriert von bräunlichen Nebenprodukten ab und säuert an. Es fallen gelbliche Flocken eines arsenhaltigen Nebenprodukts aus (etwa 3 g). Die Mutterlauge wird unter Zusatz von Tierkohle stark eingeengt, dann filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Die abgeschiedene Phenylarsinsäure wird durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Methylalkohol oder über das in der Hitze mit Magnesiamixtur ausfallende Magnesiumsalz gereinigt und hat die bekannten Eigenschaften. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt gegen 156° unter Wasserabgabe.

0,1801 g verbrauchten nach Aufschluß[1]) 17,98 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

	Ber. für $C_6H_7O_3As$ (202)	Gef.
As	37,12	37,44

Das oben erwähnte gelbbräunliche, *arsenhaltige Nebenprodukt* ist im Gegensatz zur Phenylarsinsäure nur sehr schwer in Wasser löslich. Es läßt sich aus sehr viel Wasser oder besser aus wäßrigem Alkohol umkrystallisieren und bildet ein nahezu farbloses mikrokrystallinisches, voluminöses Pulver, leicht löslich in Alkalien und Ammoniak; es wird aus dieser Lösung durch Säuren als voluminöser flockiger Niederschlag ausgefällt.[2]) Leicht löslich in Alkohol. Bei 300° ist es noch nicht geschmolzen; im Glührohr erhitzt, tritt Schmelzen unter Aufschäumen ein. Mit Magnesiamixtur in verdünnter Lösung beim Kochen Ausfällung des Magnesiumsalzes[3]),

[1]) Nach Rupp, Arch. 256, 194 (1918). Vgl. auch Natr. arsanilic. i. D. A. B. V.

[2]) Dem Aussehen nach einer Arylstibinsäure täuschend ähnlich.

[3]) In konz. Lösung schon ohne Erwärmen gleich Fällung, in verdünnter Lösung bei längerem Stehen auch bei gewöhnlicher Temperatur Fällung.

Digitized by Google

die charakteristische Reaktion der primären Arsinsäuren. Beim Erwärmen in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit[1]) oder mit unterphosphoriger Säure in alkoholischer oder Eisessiglösung wird eine gelbe Arsenoverbindung abgeschieden. Die Analyse ergab, daß eine *Phenylphenylenarsinsäure* $C_6H_5.C_6H_4.AsO_3H_2$ vorliegen muß.

0,1889 g verbrauchten nach Aufschluß 13,62 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. 0,3360 g gaben 0,6401 CO_2 und 0,1260 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_3As$ (278)	Gef.
C	51,80	51,96
H	3,96	4,20
As	26,98	27,02

Die Substanz stimmt in den Eigenschaften überein mit der in der Inauguraldissertation von Lettermann[2]) beschriebenen, vom p-Bromdiphenyl ausgehend hergestellten p-Phenylphenylenarsinsäure — bis auf die Angabe Lettermanns, daß seine Säure bei 275° schmelze.

Bei der Reduktion mit schwefliger Säure und Jodwasserstoff, Eingießen in verdünntes Ammoniak und Behandeln des ausgeschiedenen Oxyds mit konz. Salzsäure erhielt ich ein *Chlorür* vom Schmelzp. 78—80°, während Lettermann für das *p-Phenylphenylenarsenchlorür* 74° als Schmelzpunkt angibt. Auch das spricht dafür, daß die von mir erhaltene Phenylphenylenarsinsäure mit der Lettermannschen identisch ist und daß Lettermann den Schmelzpunkt 275° an nicht ganz reiner Substanz gefunden hat. Denn wenn meine Säure die ortho- oder meta-Verbindung wäre, müßte sie eher niedriger schmelzen.

Versuche, die ich zur Aufklärung der Frage, welches Isomere die von mir hergestellte Phenylphenylenarsinsäure ist, anstellte, indem ich o- uud p-Amidodiphenyl diazotierte und mit Natriumarsenit behandelte, führten nicht zum Ziel. Es trat zwar lebhafte Stickstoffentbindung ein, Schmieren bildeten sich in reichlicher Menge

[1]) Nach Ehrlich und Bertheim, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1264 (1911) eine, typische Reaktion der *Mono*arylarsinsäuren.

[2]) Rostock 1911.

Digitized by Google

— offenbar durch reduzierende Wirkung des Arsenits —, aber die gesuchten Arsinsäuren konnten nicht isoliert werden.

Aus den alkoholisch-wäßrigen Mutterlaugen der Phenylphenylenarsinsäure kommen beim Einengen noch andere niedriger schmelzende arsenhaltige Nebenprodukte in geringer Menge heraus.

o-Nitrophenylarsinsäure, $1,2\text{-}NO_2.C_6H_4.AsO_3H_2$.

28 g o-Nitranilin werden in 120 ccm 5n-Salpetersäure in der üblichen Weise diazotiert, dann gibt man (Eis, Rühren) 40 ccm 5n-Natronlauge und 130 ccm der obigen Arsenitlösung + 12 ccm 5n-Schwefelsäure hinzu. Lebhafte Stickstoffentwicklung, Geruch nach Nitrobenzol. Nach einer Stunde ist keine Kuppelung mehr zu beobachten, die Reaktion ist so gut wie neutral. Man macht alkalisch und filtriert, säuert an und engt zur Krystallisation ein. Die o-Nitrophenylarsinsäure kommt in schönen gelben Nadeln in guter Ausbeute (etwa 86 Proz. der Theorie) heraus. Nach Umkrystallisieren aus Wasser schwach gelbe Nadeln, die aus Alkohol krystallisiert, fast farblos werden. Schmelzpunkt gegen 232° unter Aufblähen durch Wasserabgabe; bei zu langsamem Erhitzen ist der Schmelzpunkt nicht deutlich. Auf dem Platinblech erhitzt, lebhaftes Verpuffen unter reichlicher Rußabscheidung. Die Säure gibt mit Magnesiamixtur beim Kochen kein unlösliches Magnesiumsalz, eine Ausnahmeerscheinung[1]) unter den primären Arsinsäuren. Erst beim langen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das Magnesiumsalz in wolligen Nadeln ab. In sehr konz. Lösung tritt sofort Abscheidung ein, diese löst sich

[1]) Diese Eigentümlichkeit der *Ortho*nitrophenylarsinsäure bleibt erhalten, wie ich an anderen Beispielen feststellen konnte, wenn außer der Nitrogruppe andere Substituenten am Benzolkern sind. Weitere Ausnahmen sind die von Benda beschriebenen Anthrachinonarsinsäuren. Journ. prakt. Chem. 95, 77 (1917). Auch die Phenylphenylenarsinsäure (s. o.) verhält sich etwas abnorm.

Digitized by Google

aber beim Kochen wieder auf und krystallisiert beim Erkalten von neuem aus. Analyse der freien Säure:

0,2641 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 21° und 749 mm Druck.
0,2365 g verbrauchten nach Aufschluß 19,35 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

	Ber. für $C_6H_6O_5NAs$ (247)	Gef.
N	5,67	5,97
As	30,36	30,68

m-Nitrophenylarsinsäure, $3\text{-}NO_2.C_6H_4\text{-}1\text{-}AsO_3H_2$.

28 g m-Nitranilin werden mit 200 ccm 5n-Schwefelsäure aufgekocht, die schnell abgekühlte Lösung diazotiert, 120 ccm 5n-Natronlauge und 130 ccm der Arsenitlösung + 12 ccm 5n-Schwefelsäure zugegeben. Starke Schaumbildung. Nach einer halben Stunde wird, nötigenfalls nach Zufügung von noch etwas Natronlauge, alkalisch filtriert. Aus dem Nitrat fallen beim Ansäuern sogleich bräunliche Flocken aus (s. u.). Nach Filtrieren und Einengen scheidet sich die *m-Nitrophenylarsinsäure* aus, die aus Wasser in den charakteristischen glänzenden Blättchen krystallisiert und mit der durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltenen Nitrosäure[1]) identisch ist. Mit Magnesiamixtur gibt sie im Gegensatz zur o-Nitrosäure beim Kochen den Niederschlag des Magnesiumsalzes. Bezüglich des Anhydrisierungspunktes sei bemerkt, daß er ganz von der Art des Erhitzens abhängt. Fängt man mit dem Erhitzen bei Zimmertemperatur an, so ist eine Veränderung kaum sichtbar; senkt man das Röhrchen mit der Substanz in die auf 200° erhitzte Schwefelsäure, so ist alles sofort geschmolzen und erstarrt dann schnell wieder zum Anhydrid.

Außer der in mäßiger Ausbeute gebildeten m-Nitrosäure entsteht noch ein arsenhaltiges *Nebenprodukt* in geringer Menge. Es ist der oben erwähnte, beim Ansäuern

[1]) Michaëlis und Lösner, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 265 (1894). Diese Annalen 320, 294 (1901). Bertheim und Benda, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3297 (1911).

Digitized by Google

zuerst ausfallende flockige Niederschlag. Dieser wird aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umgelöst. Das hellbräunliche Pulver wird im Schmelzpunktsrohr oberhalb 230° langsam dunkler, bei 260° dunkelbraun, ohne zu schmelzen.[1]) Leicht löslich in Alkali und Ammoniak, die konz. Lösung gibt mit Magnesiamixtur schon in der Kälte eine Fällung, die verdünnte beim Aufkochen. Es dürfte der Analyse nach das Nitroderivat der oben beschriebenen Phenylphenylenarsinsäure $NO_2.C_6H_4.C_6H_3(NO_2)(AsO_3H_2)$ sein.

0,2233 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_9O_7N_2As$ (368)	Gef.
N	7,60	8,09

p-Acetylaminophenylarsinsäure.

45 g p-Aminoacetanilid werden in 180 ccm 5n-Salzsäure unter Zusatz von etwa 200 ccm Wasser gelöst, diazotiert, und wie bei der Phenylarsinsäure beschrieben, mit Alkaliarsenitlösung umgesetzt. Die Schaumentwicklung ist noch mächtiger. Wenn keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, wird abgesaugt, angesäuert, von ausfallenden Verunreinigungen filtriert, das Filtrat neutralisiert, auf dem Wasserbad unter Zusatz von Tierkohle eingeengt, nochmals heiß filtriert und nach dem Erkalten mit Salzsäure gefällt. Die p-Acetylarsanilsäure krystallisiert in reichlicher Menge aus und wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Sie zeigt die bekannten Eigenschaften.[2])

Durch Erwärmen mit Salzsäure oder Natronlauge kann sie leicht in p-Aminophenylarsinsäure übergeführt werden. Man neutralisiert nach beendeter Verseifung,

[1]) Dadurch unterschieden von der bei 256° schmelzenden Dinitrodiphenylarsinsäure $(NO_2C_6H_4)_2AsOOH$, von der sie sich ferner noch durch die leichte Löslichkeit in Alkohol und durch die Reaktion mit Magnesiamixtur unterscheidet.

[2]) Ehrlich und Bertheim, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3292 (1907).

Digitized by Google

gibt etwas Essigsäure zu, und krystallisiert die abgeschiedene Arsanilsäure aus Wasser um. Farblose Nadeln von den bekannten Eigenschaften.

0,1696 g verbrauchten nach Aufschluß 15,6 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

	Ber. für $C_6H_8O_3NAs$ (217)	Gef.
As	34,56	34,49

Über aromatische Antimonverbindungen:

von *Hans Schmidt.*

I. Die Diazosynthese aromatischer Stibinsäuren und Untersuchungen über ihre polymere Konstitution. Aromatische Abkömmlinge des Antimonpentachlorids und seiner Anlagerungsverbindungen.

Aromatische Stibinsäuren, arylierte Antimonsäuren, lassen sich durch Umsetzung von Diazoverbindungen mit der antimonigen Säure bzw. ihren Salzen erhalten.[1])

Hierdurch wurde endlich die Möglichkeit gefunden, die Chemie der aromatischen Antimonverbindungen, deren Literatur gering und nicht arm an Widersprüchen ist, eingehend und systematisch zu bearbeiten. Ich habe der Widersprüche und Unvollständigkeiten wegen, an denen die Literatur insbesondere der Monoarylantimonverbindungen leidet, auch die einfachsten Vertreter der durch die Diazosynthese nunmehr leicht zugänglichen Arylstibinsäuren untersucht und dabei feststellen können, daß ihre Konstitution eine andere ist, als man — vielleicht in schematischer Anlehnung an die aromatischen Arsinsäuren — bisher annahm.

[1]) Die Verfahren zur Darstellung der in dieser und den folgenden Abhandlungen beschriebenen Verbindungen sind der Chemischen Fabrik von Heyden durch eine größere Zahl von Patenten geschützt.

Digitized by Google

Ferner konnte ich von der Phenylstibinsäure ausgehend durch die in den folgenden Formeln angegebenen Zwischenstufen hindurch bis zum Triphenylstibin gelangen, während man bisher vom Triphenylstibin (Michaëlis) aus auf umgekehrtem Wege über die gleichen Zwischenstufen zur Phenylstibinsäure gelangt war. Weiter erhielt ich durch Reduktion des Phenylstibinoxyds bzw. -chlorürs das bisher unbekannte Stibiobenzol:

$$(C_6H_5)_3Sb \quad (C_6H_5)_4SbCl \quad C_6H_5SbCl_2 \quad C_6H_5SbO_2 \cdot nH_2O$$

$$C_6H.Sb{=}Sb.C_6H_5.$$

Phenylstibinsäure wurde von Hasenbäumer[1]), einem Schüler von Michaëlis, zuerst beschrieben. Er gewann die Phenylstibinsäure, der er die Formel zuschrieb: $C_6H_5SbO_3H_2$, durch Oxydation von Phenylstibinchlorür; dieses stellte er aus Triphenylstibin durch Erhitzen mit Antimontrichlorid her. Hasenbäumers Resultate wurden später von Michaëlis und Günther[2]) nicht bestätigt; sie konnten nur Diphenylstibinchlorür als Reaktionsprodukt isolieren.

Zur Aufklärung dieser widersprechenden Angaben wurde die Hasenbäumersche Methode in jüngster Zeit durch Grüttner und Wiernick[3]) einer Nachprüfung unterzogen. Aus den Resultaten einer mühevollen Untersuchung konnten sie den Schluß ziehen, daß das Phenylstibinchlorür bei den bisherigen Methoden der Aufarbeitung, besonders bei der Destillation, zum Teil zersetzt wird, und daß Hasenbäumer kein einheitliches Monophenylstibinchlorür in Händen gehabt haben könne. Reines Chlorür haben auch Grüttner und Wiernick

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2910 (1898). Eine vollständige Übersicht über die Literatur der aromatischen Antimonverbindungen findet sich in meiner Habilitationsschrift, Dresden 1919, welche demnächst erscheint (bei C. F. Winter, Leipzig).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2316 (1911).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1749 (1915).

Digitized by Google

nicht erhalten, nur ein Öl, den festen Körper Hasenbäumers vom Schmelzp. 58° haben sie nicht in Händen gehabt.

Alle diese Widersprüche und die von Grüttner und Wiernick ausgesprochenen Zweifel treffen die Phenylstibinsäure mit, für welche Phenylstibinchlorür das Ausgangsmaterial war. Auf die Arbeiten von Morgan und Micklethwait[1]), sowie von May[2]), welche inzwischen die nach der Methode Hasenbäumers erhaltene Phenylstibinsäure nitriert haben usw., werde ich bei Besprechung der einzelnen Verbindungen eingehen.

Die Einwirkung von Antimonoxyd auf Diazoverbindungen verläuft für den Augenschein wie die oben für Arsen beschriebene. Gibt man eine Diazolösung zu einer alkalisch gemachten Lösung von Brechweinstein, so ist auch hier die spontane Stickstoffentwickelung unter Bildung eines großen Schaumvolums zu beobachten. Die Flüssigkeit färbt sich gelb. Neben Reduktionsvorgängen und Auftreten von Farbstoffen wird in der Hauptsache Phenylstibinsäure gebildet. Die Schwierigkeit, Antimonoxyd mit wenig Alkali in Lösung zu halten, wird durch die Verwendung von Brechweinstein und anderen löslichen Antimonsalzen vermieden. Aber es hat sich gezeigt, daß es gar nicht nötig ist, das Antimon in völlig gelöster Form zur Umsetzung zu verwenden, die Umsetzung erfolgt sofort und mit guter Ausbeute, auch wenn frisch gefälltes hydratisches Antimonoxyd bei Gegenwart von Alkali auf die Diazoverbindung einwirkt.[3])

Das Theoretische ist in der vorhergehenden Abhandlung über Arsinsäuren erörtert worden. Beim Antimon

---

[1]) Journ. chem. soc. **99**, 2286 (1911); Zentralbl. **1912**, I, 573.

[2]) Journ. chem. soc. **101**, 1033 (1912); Zentralbl. **1912**, II, 1019.

[3]) Das Antimonoxydhydrat wird dann teilweise noch als solches, teilweise als ungelöstes Alkaliantimonit zugegen sein, nur ein geringer Teil wird zunächst als Alkaliantimonit gelöst sein.

Digitized by Google

muß hervorgehoben werden, daß die Umsetzung auch in stark alkalischer Lösung gut und im gewünschtem Sinne verläuft. Bei stark sauren Substituenten im Benzolkern ist die günstigste Bedingung häufig nach dem neutralen Punkt zu oder über diesen hinaus bis zur sauren Reaktion verschoben, besonders gilt dies für die Nitrogruppe. Der Grund liegt in der hier leichten Bildung von Antidiazotat. Diazophenylarsinsäure reagiert dagegen nicht nur in neutraler oder schwach saurer, sondern auch in alkalischer Lösung gut mit Antimonoxyd. Die von der anhydrischen Gruppe NO_2 auf die Diazogruppe in alkalischer Lösung ausgeübte Wirkung ist bei dem hydratischen Rest $—AsO_3H_2$ offenbar durch seine salzbildende Funktion paralysiert.[1])

Wird statt Antimonoxyd dessen Phenylderivat, das Phenylstibinoxyd C_6H_5SbO, mit der Diazoverbindung umgesetzt, so resultiert Diphenylstibinsäure (s. Teil III).

Durch eine Untersuchung von May[2]) sind *Additionsprodukte von Antimontrichlorid an Diazoverbindungen* bekannt geworden. Diese krystallisieren beim Vermischen der salzsauren Lösung einer Diazoverbindung und einer ebensolchen Lösung von Antimonchlorid aus; sie sind nach der Formel $ArN_2Cl.SbCl_3$ zusammengesetzt. Es sind nach May recht beständige Körper, sie zersetzen sich aber beim Erhitzen mit Wasser unter Entweichen von Stickstoff. Als Zersetzungsprodukte isolierte May die entsprechenden Phenole und Diphenylderivate, wenn auch meistens nur in kleinen Quantitäten.

Leicht konnte ich nun auch aus diesen Mayschen Doppelverbindungen Stibinsäuren erhalten, indem ich sie mit verdünnter Alkalilauge behandelte.

Die Ausarbeitung der Diazosynthese der Stibinsäuren wurde in der Absicht unternommen, chemotherapeutisch

[1]) Die experimentellen Daten über die Einführung des Antimonsäurerestes in Arsinsäuren und umgekehrt werde ich in einer späteren Abhandlung bringen.

[2]) Journ. chem. soc. **101**, 1037 (1912). Zentralbl. **1912**, II, 1019.

Digitized by Google

brauchbare Substanzen herzustellen. Herrn Dr. Philipp bin ich für anfängliche Anregung und Ratschläge bei den Antimonarbeiten zu Dank verpflichtet. Mit Brechweinstein, welcher das Antimonoxyd nur in lockerer, salzartiger Form an Weinsäure gebunden enthält, waren unleugbare, chemotherapeutische Erfolge erzielt worden, besonders bei Trypanosomenerkrankungen. Es war nun in den Bereich der Möglichkeit gerückt, nach den chemotherapeutischen Erfolgen, die Ehrlich beim systematischen Aufbau organischer Arsenverbindungen gehabt hatte, gemäß den bei diesen grundlegenden Arbeiten entwickelten Grundsätzen auch beim Antimon durch Verwendung geeigneter Antimonkohlenstoffverbindungen dessen Giftwirkung herabzusetzen und andererseits seine antiparasitäre Wirkung zu erhöhen. Das Eingehen auf die pharmakosynthetischen Gesichtspunkte und z. B. auf die als therapeutisch brauchbar erkannten Abkömmlinge der p-Aminophenylstibinsäure muß aber einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Uhlenhuth, der schon früher mehrfach darauf hingewiesen hatte[1]), welches Interesse eine p-Aminophenylstibinsäure haben müßte, hat mit Kuhn, Mulzer und Hügel umfangreiche Untersuchungen unternommen, um die Heilwirkung der organischen Antimonpräparate bei experimentell erzeugten Trypanosomen- und Spirochätenerkrankungen zu prüfen.[2])

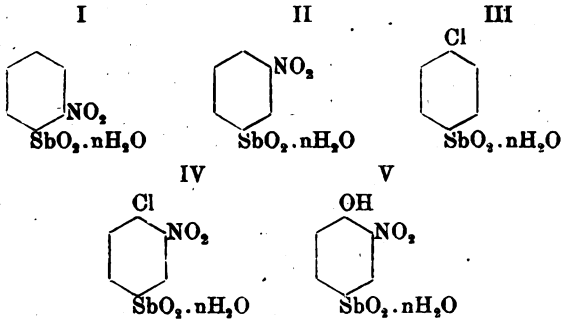
An dieser Stelle berichte ich von rein chemischen Gesichtspunkten über die Untersuchung einiger typischer Vertreter der aromatischen Antimonverbindungen. In diesem ersten Teil werde ich außer der Phenylstibinsäure und ihren Derivaten die aus o- und m-Nitrodiazo-

[1]) Uhlenhuth, Experimentelle Grundlagen der Chemotherapie der Spirochätenkrankheiten. Berlin und Wien 1911. S. 115, 105 und 95.

[2]) Bisherige Veröffentlichungen u. a.: Uhlenhuth, Mulzer und Hügel, Deutsche med. Woch. **39**, 93; Uhlenhuth und Hügel, ebenda S. 2455.

Digitized by Google

benzol erhältliche *o-* (I) und *m-Nitrophenylstibinsäure* (II) beschreiben. Die letztere erhält man besser durch Nitrieren von Phenylstibinsäure. p-Chlordiazobenzol gab bei der Umsetzung mit Antimonit *p-Chlorphenylstibinsäure* (III); aus dieser wurde durch Nitrieren die *m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure* (IV) erhalten, welche beim Erwärmen mit konz. Kalilauge das Chloratom gegen die Hydroxylgruppe austauschte und in *m-Nitro-p-oxyphenylstibinsäure*[1]) (V) überging.



Die Konstitution der Phenylstibinsäure wurde von Hasenbäumer, der sie zuerst darstellte, durch die Formel $C_6H_5SbO_3H_2$ wiedergegeben. Diese Formel wurde von den späteren Bearbeitern beibehalten.

Bei der Herstellung der Alkalisalze machte ich die danach überraschende Beobachtung, daß man schon mit viel weniger als 1 Mol Alkali die Phenylstibinsäure in Lösung zu bringen vermag und daß die Lösung der Säure in der eben nötigen Menge Alkali mit der Zeit immer mehr Alkali verbrauchte (Phenolphthalein) bis zu einem Endpunkt. Man hat es hier offenbar mit *Polymerisations- und Entpolymerisationsvorgängen zu tun. Die ausgefällte, isolierte Phenylstibinsäure ist ein polymeres Gebilde, welches in Lösung durch Alkali langsam zur monomolekularen Form aufgespalten wird. Diese ist nur als*

[1]) Das Ausgangsmaterial für das Antimonanalogon des Salvarsans.

Digitized by Google

Alkalisalz beständig, beim Ansäuern polymerisiert sich die in Freiheit gesetzte Säure wieder.

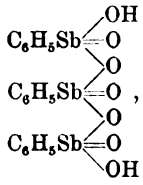
Die anfängliche Neutralisation tritt bei einem Verhältnis von nahezu 1Na:3Sb ein; es ist danach eine *trimolekulare Formel* die nächstliegende Annahme. Weitere Anhaltspunkte für die Aufstellung der Formel geben die Analysen, besonders die Beobachtungen über die Wasserabgabe des lufttrocknen Präparats unter verschiedenen Bedingungen. Aus den Analysenwerten lassen sich folgende Formeln ableiten:

VI VII

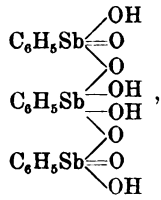
$[3(C_6H_5.SbO_2)H_2O].nH_2O$ und $[3(C_6H_5.SbO_2).2H_2O].nH_2O$.

Von dem locker gebundenen Teil des Wassers abgesehen, ergeben sich — ausgeschrieben — folgende Formelbilder für das Molekül:[1])

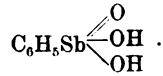
VI



VII



VIII



Die Analysenzahlen sprechen dafür, daß die Phenylstibinsäure selbst nach der Formel VI, möglicherweise mit einer Beimischung von VII, ihre weiterhin genauer untersuchten sauren Kernsubstitutionsprodukte, die p-Chlor-, m-Nitro- und m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure nach der Formel VII zusammengesetzt sind.

Bei der Titration mit Natronlauge (Phenolphthalein) wird ein sehr nahe auf die trimolekulare Formel stimmender „*Anfangswert*“ erhalten, der Endpunkt der Neutralisation nach beendeter Aufspaltung, der „*Endwert*“ ist etwas kleiner als bei völliger Aufspaltung zur mono-

[1]) Eine Formulierung im Sinne der Wernerschen Theorie soll später versucht werden, wenn die Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften und die Konstitution der Salze abgeschlossen sind.

Digitized by Google

molekularen Form (Formel VIII) zu erwarten wäre. Es ist dabei die Voraussetzung gemacht, daß der Umschlag mit Phenolphthalein dann eintritt, wenn 1 Mol NaOH auf 1 Mol Stibinsäure kommt. Dies würde also für die polymere Verbindung stimmen, aber nicht ganz für die monomolekulare nach der Aufspaltung, daher der etwas zu geringe Endwert.

Im experimentellen Teil ist eine Anzahl von Versuchen wiedergegeben, durch welche die Bedingungen der Aufspaltung (Hydratation) und der Rückpolymerisation beim Zurücktitrieren des zur Aufspaltung verwendeten Alkalis erforscht wurden.

Die Phenylstibinsäure ist danach nicht ein Abkömmling der Antimonsäure, sondern der von Delacroix[1]), *sowie von* Senderens[2]) *beschriebenen polymeren Antimonsäure.* Delacroix schloß aus der Untersuchung der Alkalisalze auf eine Tri- und Tetraantimonsäure. Die Tetraantimonsäure ist aus Antimonpentachlorid mit Wasser erhalten, die Triantimonsäure bildet sich aus der Tetrasäure beim Stehen oder Erwärmen der Lösung. Delacroix fand, daß die Triantimonsäure durch Natronlauge mit Phenolphthalein als Indicator neutralisiert wird, wenn die Zusammensetzung $(Sb_2O_5)_3(Na_2O)_2$ erreicht ist, mit Kalilauge bei $(Sb_2O_5)_2K_2O$. Die neutrale Lösung wird beim Kochen sauer; durch abwechselndes Aufkochen und Neutralisieren kommt Delacroix zu einer definitiven Neutralisation bei der Zusammensetzung $(Sb_2O_5)_5(K_2O)_4$, also 4K:5Sb, dem für die Phenylstibinsäure gefundenen Endwert ungefähr entsprechend.

Die genannten Publikationen sind nicht ohne Widersprüche untereinander, so daß in eine eingehendere Diskussion der dortigen Ergebnisse im Vergleich mit den bei den Arylstibinsäuren gefundenen zunächst nicht eingetreten werden kann.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1049 (1899). Zentralbl. 1900, I, 244. Bull. soc. chim. [3] 25, 288 (1901). Zentralbl. 1901, I, 874.

[2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 49 (1899). Zentralbl. 1899, I, 515.

Digitized by Google

Hervorgehoben sei noch, daß nach Delacroix die Tri- und Tetraantimonsäure Neutralsalze wie Natriumsulfat, -nitrat und -chlorid zu zerlegen vermögen unter Bildung der Salze $(Sb_2O_5)_3.Na_2O$ und $(Sb_2O_5)_4.Na_2O$, welche durch Waschen zersetzt werden. Im Zusammenhang damit steht die Beobachtung, daß z. B. die m-Nitro- und die m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure etwas Ammoniak zurückhalten, wenn sie aus ammoniakalischer Lösung mit Mineralsäure gefällt werden, die Phenylstibinsäure ebenfalls, wenn sie mit Essigsäure gefällt wird.

Die Arylstibinsäuren sind ausgesprochene Kolloide. — Wird das zur Hydratation gebrauchte Alkali mit Mineralsäure zurücktitriert, so bleibt die Lösung zunächst klar, trübt sich dann kolloid, die Trübung ist bei Rücktitration auf Null dicht geworden. Wird dagegen mit Essigsäure zurücktitriert, so opalesciert die Lösung nur schwach. Die Lösungen der m-Nitro- und der m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure werden, auch mit Mineralsäure zurücktitriert, nicht gefällt, sondern nur kolloid getrübt. Erst ein je nach der Stibinsäure mehr oder minder größerer Überschuß an Säure flockt die kolloidale Lösung ganz aus. Die mehr oder weniger trüben Lösungen haben den Charakter von *Hydrosolen.* Neben der in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen, durch Phenolphthalein geprüften chemischen Einwirkung des Alkalis auf die Stibinsäure wird die Eigenschaft mancher Stibinsäuren, in noch geringeren Mengen Alkali, als der Neutralpunkt mit Phenolphthalein anzeigt, noch in Lösung zu bleiben, auf eine peptisierende Wirkung des Alkalis zurückzuführen sein.

Die flockig ausgefällten Stibinsäuren trocknen zu Krusten, mitunter zu glänzenden Lacken ein, das gleiche ist bei manchen Alkalisalzen beobachtet worden. Beim Absaugen und Waschen der polymeren Stibinsäuren ist oft gegen Ende ein trübes Durchlaufen des Waschwassers zu beobachten. Die ausgewaschene Stibinsäure bleibt mitunter als zäher, kleisterartiger Brei zurück,

Digitized by Google

dieser bildet sich bei einigen Stibinsäuren auch beim Wiederaufnehmen der getrockneten Substanz mit Wasser. Andere sind nach dem Trocknen schwer benetzbar, im höchsten Maße wurde dies bei der Diphenylstibinsäure beobachtet.

Ebenfalls als ein Zeichen der hochmolekularen, kolloiden Beschaffenheit der Phenylstibinsäure dürfte es anzusehen sein, daß sie sich, was bisher nicht beobachtet war, in solchen organischen Lösungsmitteln bzw. in solchen Gemischen löst, welche als gute Solvenzien für die hochmolekularen kolloiden Celluloseester gelten.

Nach Fertigstellung des Manuskripts wurde ich durch ein Referat auf die interessante Untersuchung von G. Jander[1]) „Über Antimonsäuren und Antimonate" aufmerksam. Der Verfasser untersucht die Antimonsäuren mit kolloid-chemischen Methoden und erklärt die zahlreichen Widersprüche der Literatur über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Antimonsäure damit, daß „die Eigenschaften der Antimonsäuren stetig mit der Art der Darstellung und ihrer Vorgeschichte sich verändern". Die Lösungen von Delacroix und Senderens seien als Hydrosole aufzufassen, das Wasser der Hydrate nach dem stetigen Verlauf der Entwässerungskurven als Adsorptionswasser.

Nur zu diesem letzten Punkt möchte ich für die Arylstibinsäuren bemerken, daß zwar eine absolute Konstanz an der Luft nicht zu erreichen war, das Gewicht schwankte je nach Druck, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft um einige Zehntel Prozent nach + und −. Von einem monatelangen Stehenlassen habe ich daher abgesehen. Konstanz wurde im allgemeinen praktisch nach 4—8 Tagen erreicht. Die aus den so präparierten Stibinsäuren im evakuierten Exsiccator abgegebene Menge Wasser entspricht jedoch meistens ganz gut einer stöchiometrischen Berechnung und stimmte bei

[1]) Kolloid-Zeitschr. **23**, 122 (1918). Zentralbl. **1919**, I, 270.

Digitized by Google

verschiedenen Darstellungen nahezu überein. Für die aus salzsaurer Lösung durch Wasser gefällte Stibinsäure wurde ein höherer Wassergehalt als für die aus alkalischer Lösung mit Mineralsäure gefällte gefunden, jedoch ebenfalls einem stöchiometrischen Verhältnis nahe entsprechend. —

Durch die Fixierung einer Bindungsstelle des fünfwertigen Antimons in der Antimonsäure durch den Phenylrest erscheint die Fähigkeit zur Polymerisation — und auch die kolloiden Eigenschaften — nicht wesentlich verändert. Dagegen scheint die Fixierung einer zweiten Bindungsstelle, wie es in der Diphenylstibinsäure der Fall ist, auf die Eigenschaften des Antimonsäurerestes einen erheblichen Einfluß zu haben. Die Diphenylstibinsäure neigt zwar auch zur Komplexbildung, doch sind die Erscheinungen andere. Näheres s. weiter unten.

Der *Einfluß von Kernsubstituenten* auf das Verhalten des Antimonsäurerestes wurde schon mehrfach berührt. Hier sei noch die Beobachtung angeführt, daß die Einführung von sauren Substituenten in den Benzolkern den polymeren Antimonsäurerest viel leichter aufspaltbar macht, während bei den Vergleichsversuchen (S. 209) die basische Aminogruppe deutlich eine gegenteilige Wirkung hatte. Auch die kolloiden Eigenschaften werden von den Kernsubstituenten beeinflußt, besonders die Fähigkeit zur Bildung von Hydrosolen. Es sei hier vorausgenommen, daß einige kernsubstituierte Phenylstibinsäuren und auch die später zu beschreibende Äthylstibinsäure $C_2H_5.SbO_2.nH_2O$ spielend in Wasser löslich sind und durch Säure nicht ausgefällt werden.

Die letztgenannten Gesichtspunkte eröffnen die Perspektive auf eine Untersuchungsmethode des Antimonsäuremoleküls und ähnlicher Komplexverbindungen. Einmal wird ein schrittweises Fixieren von Bindungsstellen des Zentralatoms durch organische Reste unter Beobachtung der Veränderungen, welche das Verhalten des Moleküls dadurch erfährt, Einblick in den Bau solcher

Digitized by Google

Moleküle ermöglichen. Dann werden Veränderungen des organischen Restes, besonders Einführung von Substituenten in den Benzolkern es gestatten, die Eigenschaften des komplexen Moleküls zu steigern oder zu schwächen, bei Neigung zu Isomerien die Isomeren zu trennen usw.

Dieser Weg soll bei den aromatischen Antimonverbindungen weiter beschritten werden. Weiteres Material wird sich bei der jetzt folgenden Besprechung der Phenylderivate der Chlorantimonsäuren ergeben.

Die Stibinsäuren verbinden sich mit Salzsäure zu Chloriden, die mit wenigen Ausnahmen in konz. Salzsäure löslich sind. Zahlreiche Kernsubstitutionsprodukte des Phenylstibinsäurechlorids krystallisieren aus einer solchen Lösung direkt aus, so das Chlorid der p-Chlor-, m-Nitro- und m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure. Diese Chloride haben, isoliert und getrocknet, die Zusammensetzung $ArSbCl_4 . nH_2O$.

Es ist anzunehmen, daß in der salzsauren Lösung Abkömmlinge der Weinlandschen[1]) m-Chlorantimonsäure $(SbCl_6)H$ vorhanden sind, also Verbindungen vom Typus $(ArSbCl_5)H$, Arylchlorantimonsäuren. Die Erscheinungen beim Eintrocknen der voluminösen Krystallabscheidung — starke Volumverminderung, lange Dauer, bei der p-Chlorphenylstibinsäure auch Entfärbung — sprechen dafür, daß es auch die phenylierten Chlorantimonsäuren selbst sind, welche in den angeführten Fällen zunächst auskrystallisieren, und daß diese dann beim Eintrocknen 1 Mol HCl verlieren.

Ziemlichen Einfluß haben die Benzolsubstituenten auf Wasserbindungsvermögen und Farbe der Chloride. Die von der p-Chlorphenyl-, m-Nitrophenyl- und p-Anisylstibinsäure sich ableitenden Chloride, sowie auch $C_6H_5SbCl_4$

[1]) Weinland und Schmid, Zeitschr. f. anorg. Chem. 44, 43 (1905).

Digitized by Google

selbst sind zerfließlich, die Chloride der m-Nitro-p-chlor-, m-Nitro-p-oxy- und der o-Nitrophenylstibinsäure dagegen luftbeständig. Die Chloride der p-Anisyl- und der p-Chlorphenylstibinsäure sind gelb, die der m-Nitro- und der m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure farblos. Das Chlorid der p-Chlorphenylstibinsäure verliert beim Eintrocknen im Exsiccator deutlich seine gelbe Farbe. Durch Wasser werden die Chloride unter Rückbildung der Stibinsäuren zerlegt.

Während die phenylierten Chlorantimonsäuren $(ArSbCl_5)H$ selbst nicht als solche isoliert werden können, sondern beim Trocknen 1 Mol HCl verlieren, gelingt es leicht, *charakteristische Salze* zu erhalten. Die Stibinsäurechloride geben in salzsaurer Lösung mit den Chlorhydraten von Ammoniak und Aminen Niederschläge. Näher untersucht wurden die Doppelsalze mit NH_4Cl, die für die Isolierung und Reinigung der Stibinsäuren wertvolle Dienste leisten. Sie haben die Zusammensetzung $ArSbCl_4.NH_4Cl$, sind also als Abkömmlinge des Weinlandschen [1]) Ammonium-m-chlorantimonats $NH_4(SbCl_6)$ zu formulieren: $NH_4(ArSbCl_5)$,[2]) *Ammoniumarylchlorantimonate.*

Das Chlorid der m-Aminophenylstibinsäure hat die Zusammensetzung $HCl.NH_2.C_6H_4.SbCl_4.2H_2O$. Möglicherweise spielt hier die $NH_2.HCl$-Gruppe die Rolle des NH_4Cl in den genannten Doppelsalzen.

Aus p-Chlor-m-nitrophenylstibinsäure und NH_4Cl wurde eine Verbindung erhalten von der empirischen Zusammensetzung

$$(ClNO_2.C_6H_3.SbCl_4)_2.NH_3.4H_2O,$$

[1]) Weinland und Schlegelmilch, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2633 (1901). Weinland und Feige, ebenda **36**, 244 (1903). Weinland und Schmid, Zeitschr. anorg. Chem. **44**, 37 (1905). Vgl. auch Rosenheim und Stellmann, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3378 (1901).

[2]) Ammonium-m-chlorantimonat bindet $1 H_2O$; $NH_4(C_6H_5SbCl_6)$ ist wasserfrei, bei einigen Substitutionsprodukten wurde beim Trocknen an der Luft Wasser zurückgehalten, aber weniger als 1 Mol.

Digitized by Google

also ein neuartiger Typus. Es sind zwar schon Anlagerungsprodukte von NH_3 an $SbCl_5$ beschrieben, aber diese enthalten mehrere Mol NH_3 auf 1 Mol $SbCl_5$; auch wurden diese durch Einwirkung von NH_3 auf $SbCl_5$ gewonnen, die neue Verbindung dagegen aus der salzsauren Lösung des Chlorids durch NH_4Cl ausgefällt. Wahrscheinlich ist hier das Wasser in besonderer Weise am Aufbau des Komplexes beteiligt.

Diphenylstibintrichlorid $(C_6H_5)_2.SbCl_3.H_2O$ löst sich in Salzsäure nur sehr wenig und nur in der Hitze, die Lösung gibt keinen Niederschlag mit NH_4Cl, wohl aber z. B. mit Pyridinchlorhydrat.

Während also $SbCl_5$ nach Ersatz eines Chloratoms durch den Phenylrest die Fähigkeit, Anlagerungsverbindungen zu bilden, nicht verloren hat, scheint diese Fähigkeit bei Ersatz eines zweiten Chloratoms durch den Phenylrest nur vermindert zu sein.

Beim Erhitzen der Monoarylstibintetrachloride dissoziiert Chlor ab. Bekanntlich neigt auch $SbCl_5$ beim Erwärmen zur Dissoziation in $SbCl_3$ und Cl_2. Das durch die Chlorabspaltung entstehende Phenylstibinchlorür zerfällt unter diesen Bedingungen:

$$2\,C_6H_5SbCl_2 = (C_6H_5)_2SbCl + SbCl_3.$$

Die beim Eindampfen einer salzsauren Lösung von Phenylstibinsäure eintretende teilweise Antimonabspaltung ist in dieser Weise zu erklären. Das dabei sich bildende Diphenylstibintrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3.H_2O$ entsteht wahrscheinlich aus intermediär gebildetem $(C_6H_5)_2SbCl$ durch Anlagerung von Cl_2, welches aus $C_6H_5SbCl_4$ langsam weiter abdissoziiert.

Dagegen zersetzt sich das *p-Anisylstibinsäurechlorid* schon bei gewöhnlicher Temperatur. Hier macht sich der labil machende Einfluß der p-ständigen Methoxylgruppe geltend, der schon mehrfach beobachtet ist. So wird Trianisylstibin[1]) durch heiße konz. Salzsäure ge-

[1]) Löloff, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2836 (1897).

Digitized by Google

spalten, Trianisylarsin[1]) beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 150°. Die entsprechenden Phenylverbindungen werden unter diesen Bedingungen nicht zerlegt. Beim Anisalchlorid $CH_3O.C_6H_4.CHCl_2$ fand ich, daß es schon in der Kälte mit Wasser unter Bildung von Anisaldehyd reagiert[2]), während es zur Zerlegung des Benzalchlorids mit Wasser bekanntlich sehr energischer Mittel bedarf.

Das beschriebene, für viele Arylstibinsäuren charakteristische Verhalten gegenüber konz. Salzsäure oder salzsaurer Chlorammonlösung kann außer zur Isolierung und Reinigung der Arylstibinsäuren auch zu deren *qualitativem Nachweis* gute Dienste leisten.

Experimentelles.

Phenylstibinsäure.

28 g Anilin werden in 180 ccm 5 n-Salzsäure und 200 ccm Wasser gelöst und diazotiert. Andrerseits stellt man sich eine Lösung von 48 g Antimonoxyd in 150 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 her. Die Diazolösung wird in einen Glasstutzen von 10 Liter Inhalt gefüllt und unter Kühlung durch Eisstückchen und Rühren die Antimonlösung zugegeben. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag; man gibt überschüssige verdünnte Natronlauge hinzu (etwa 650 cm 20 prozentige Lauge). Bei fortgesetztem Rühren steigt ein mächtiger Schaumzylinder aus der Flüssigkeit auf, der das Gefäß bald ganz füllt. Nach kurzem Rühren ist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar. Wenn sich der Schaum

[1]) Weitz, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 50 (1887).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2331 (1908). Weitere Literatur s. Straus, diese Annalen 374, 43 (1910) und die Inaug.-Diss. von Lutz, „Über das Ketochlorid des p,p'-Dimethoxydibenzalacetons", Straßburg 1909. Die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigt auch der Methyläther des Salicylaldehyddichlorids, wogegen das Salicylaldehyddichlorid selbst beständiger ist [Journ. chem. soc. 53, 402 (1888)].

Digitized by Google

abgesetzt hat, wird abgesaugt. Der bräunliche Rückstand enthält unumgesetztes Antimonoxyd bzw. Antimonit. Im Filtrat ist die Phenylstibinsäure gelöst; sie wird durch Ansäuern als schwach gefärbter, voluminöser, flockiger Niederschlag ausgefällt, den man absaugt und gründlich auswäscht.

Auch aus der Mayschen Doppelverbindung von Diazoniumchlorid und Antimontrichlorid[1]) läßt sich die Phenylstibinsäure gewinnen:

28 g Anilin werden in 75 ccm Wasser und 150 ccm 5 n-Salzsäure gelöst und diazotiert. Dann gibt man 150 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 hinzu und unter Umrühren und weiterer Kühlung eine Lösung von 45 g Antimonoxyd in 150 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,126. Die voluminöse, fein krystallinische Doppelverbindung wird abgesaugt, in Wasser suspendiert und unter Rühren und Kühlung überschüssige verdünnte Natronlauge zugegeben. Langsam setzt auch hier die Stickstoffentwicklung ein, während die Doppelverbindung zerlegt wird. Die Aufarbeitung geschieht wie oben beschrieben.

Die so erhaltene Phenylstibinsäure enthält noch anorganische Antimonverbindung und gefärbte Nebenprodukte. Die Reinigung läßt sich am besten über das weiter unten zu beschreibende Doppelsalz des Phenylstibintetrachlorids mit Ammoniumchlorid durchführen. Man übergießt das getrocknete und zerriebene bräunliche Rohprodukt mit etwa 150 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,18, worin es sich beim Stehen oder kurzen Erwärmen auflöst. Durch vorsichtiges Zugeben von Wasser (etwa 150—200 ccm) werden die bräunlichen Beimengungen ausgefällt. Zu dem gelben Filtrat setzt man festes Chlorammon im Überschuß, beim Umrühren und Zugeben von rauchender Salzsäure fällt das Doppelsalz als voluminöser, gelber Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit konz. Salzsäure alle anorganische Antimonverbindung aus

[1]) S. o. 177. Um das Antimonchlorür in Lösung zu halten, muß hier in stärker saurer Lösung gearbeitet werden.

Digitized by Google

(Prüfung mit Schwefelwasserstoff, das Filtrat darf keinen roten, sondern höchstens etwas gelben Niederschlag geben). Aus dem Doppelsalz wird die Phenylstibinsäure durch Eintragen in 1 Liter Wasser wiedergewonnen. Man saugt ab, wäscht aus, rührt nochmals mit Wasser an, löst durch vorsichtigen Zusatz der eben nötigen Menge verdünnter Natronlauge auf, filtriert und fällt mit Mineralsäure. Nun wird gründlich ausgewaschen. Die weiße Paste trocknet unter starker Volumverminderung zu Krusten ein, die nochmals mit Wasser verrieben und gewaschen werden.[1])

Die Phenylstibinsäure ist im Schmelzpunktsrohr bei 285° noch nicht verändert (Hasenbäumer gibt für seine auf anderem Wege erhaltene Phenylstibinsäure an: Bis 200° unverändert, bei höherer Temperatur Zersetzung). Auf dem Platinblech vorsichtig erwärmt, schwärzt sich das weiße Pulver, entflammt und brennt mit leuchtender Flamme und weißem Antimonoxydrauch ab.

Die Phenylstibinsäure ist in Alkohol kaum löslich, besser in Aceton. In Eisessig löst sie sich beim gelinden Erwärmen klar, beim Stehen kommen feine Krystalle heraus, beim Kochen trübt sich die Lösung. Klar löslich in heißem Tetrachloräthan, beim Stehen amorphe Abscheidung. Löslich in Chloroform und Amylacetat beim Erwärmen, leicht schon in der Kälte in Gemischen von Alkohol mit Chloroform oder mit Benzol oder auch mit Äther. In den meisten Lösungsmitteln bleibt ein geringer Teil als Trübung ungelöst. Aus einer filtrierten Lösung in den genannten Gemischen kommt die Stibinsäure langsam in feinen Krystallen heraus. Mitunter, besonders nach Zusatz von etwas Wasser, gelingt es, aus einer Lösung in Chloroform-Alkohol gut ausgebildete, diamantglänzende Krystalle zu erhalten. Auch solche Krystallisationen lösen sich, an der Luft zur Konstanz

[1]) Durch dieses nochmalige Waschen nach dem Trocknen lassen sich wasserlösliche Beimengungen, die vorher von der schleimigen Fällung hartnäckig okkludiert werden, leichter entfernen.

Digitized by Google

getrocknet, wieder mit etwas Trübung auf. Beim Verdunsten der Lösung in Alkohol-Chloroform bleiben glänzende Krusten zurück, die sich in dem Gemisch klar wieder auflösen.

Zur Analyse wurden mehrere, auf verschiedene Weise hergestellte bzw. gereinigte Präparate herangezogen.

I. Die Phenylstibinsäure wurde nochmals in konz. Salzsäure gelöst, von einer durch wenig Wasser hervorgerufenen Vorfällung filtriert, aus dem Filtrat mit viel Wasser die Säure wieder ausgefällt, abgesaugt, gründlich ausgewaschen, an der Luft getrocknet, dann gepulvert, nochmals mit Wasser angerührt und ausgewaschen und aufs feinste gesiebt, an der Luft zur Konstanz getrocknet.[1])

II. Fällung aus alkalischer Lösung mit Mineralsäure; Weiterbehandlung wie bei I. a und b stammen von zwei verschiedenen Darstellungen.

III. 17,5 g Säure wurden in einer Mischung von etwa 50 ccm Alkohol und 50 ccm Chloroform gelöst, filtriert und etwa 8 Tage der Krystallisation bei langsamer, teilweiser Verdunstung überlassen; die krystallinischen Krusten wurden abgesaugt und bis zur Konstanz an der Luft gelassen.

Die eigentliche Begründung der zunächst nur schematischen Formeln wird sich erst weiter unten aus den Resultaten der Titration mit Alkalien ergeben. Das im Exsiccator[2]) abgegebene Wasser ist durch die Stellung außerhalb der Klammern gekennzeichnet. Seine Menge ist einem stöchiometrischen Verhältnis sehr nahe, auch

[1]) Die Konstanz wurde in 4—8 Tagen praktisch erreicht. Die Menge des zurückgehaltenen Wassers wechselt je nach Druck, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft um einige Zehntel Proz.

[2]) Die Wasserabgabe der Antimonsäure über Schwefelsäure wurde nach der Literatur ohne Vakuum untersucht, sie dauert dann viele Wochen. Bei gutem Vakuum über hochkonzentrierter Schwefelsäure und Kali ist bei den Arylstibinsäuren in einem Tag Konstanz erreicht.

Digitized by Google

Phenylstibinsäure-Analysen.

I 0,2498 g n. Aufschluß[1]): 19,53 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung
0,2101 g gaben 0,2186 CO_2 und 0,0588 H_2O.
0,9978 g verl. im evak. Exsiccator 0,0648 g.
1,0011 g verl. bei 110° 0,0695, bei 130° 0,0739, bei 150—155° 0,0759, bei 200° starker weiterer Verlust, dabei aber Verfärbung; freies Antimonoxyd nachweisbar.

IIa 0,2458 g n. Aufschluß: 19,60 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
1,0026 g verl. im evak. Exsiccator 0,0535.
1,0045 g verl. bei 110° 0,0571, bei 130° 0,0629, bei 155° 0,0679, bei 200° wie I.

IIb 0,2400 g n. Aufschluß: 19,0 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
1,0032 g verl. im evak. Exsiccator 0,0585.

III 0,2351 g n. Aufschluß: 18,80 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,2309 g gaben 0,2460 CO_2 und 0,0608 H_2O.
1,0027 g verl. im evak. Exsiccator 0,0502.
1,0050 g verl. bei 110° 0,0513, bei 130° 0,0513, bei 155° 0,0523, bei 200° wie I.

Zeichen im Text	Bruttoformel	Aufgelöste rimolekulare Formel	Mol.-Gew.	Berechnet		Gefunden			
A	$C_{18}H_{21}O_9Sb_3$ (das Dreifache der Hasenbäumerschen Formel: $C_6H_5SbO_3H_2$)	$[3(C_6H_5 \cdot SbO_3) \cdot H_2O] \cdot 2H_2O$	741,6	Sb	48,62	Sb	IIa 47,92	IIb 47,58	III 48,06
				C	29,13	C	—	—	29,06
				H	2,83	H	—	—	2,95
				$2H_2O$	4,85	H_2O i. Exsicc.	5,34	5,83	5,01
				$3H_2O$	7,28	110°	5,68	—	5,10
						130°	6,26	—	5,10
						155°	6,76	—	5,20
B	$C_{18}H_{29}O_{10}Sb_3$	$[3(C_6H_5 \cdot SbO_2) \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$	759,6	Sb	47,47	Sb	I 47,15		
				C	28,44	C	28,37		
				H	3,04	H	3,13		
				$3H_2O$	7,11	H_2O i. Exsicc.	6,49		
				$4H_2O$	9,48	110°	6,95		
						130°	7,39		
						155°	7,59		

[1]) Über die bei diesen und den folgenden Antimonbestimmungen verwendete Aufschlußmethode vgl. den Schluß dieser Abhandlungen.

Digitized by Google

bei den anderen Stibinsäuren, manchmal innerhalb der Fehlergrenzen. Vgl. dazu S. 183. Bei 110° ist der Gewichtsverlust nicht viel größer, bei höherem Erhitzen geht dann schon langsam Konstitutionswasser fort. II gibt im Gegensatz zu I und III bei 150° nicht mehr Wasser ab wie im Exsiccator. *An der Luft zieht die im Exsiccator entwässerte Phenylstibinsäure schnell wieder Wasser an, aber nicht ganz so viel als abgegeben war.*

0,9982 g II verloren im evakuierten Exsiccator 0,0526.
Nach 4 Tagen an der Luft waren 0,0458 g wieder aufgenommen. Während der folgenden 3 Wochen schwankte das Gewicht fast täglich, aber immer nur um wenige mg um den nach 4 Tagen beobachteten Wert.

Trotz der auf die angegebenen Formeln sehr nahe stimmenden Analysenzahlen können die analysierten Präparate nicht als ganz einheitliche Hydrate angesehen werden. Grund zu dieser Annahme gibt die Beobachtung, daß sie sich nur mit Trübung in dem angegebenen Gemisch von Chloroform mit Alkohol auflösen; auch löste sich III anfangs trüb in verdünnter Natronlauge, die Lösung wurde erst beim Stehen klar.[1]) Vielleicht ist die Ursache in der Beimischung einer geringen Menge eines noch höheren Polymeren zu suchen. Bei Besprechung der Titrationsresultate wird sich ein Anhaltspunkt für diese Möglichkeit ergeben.

Titration der Phenylstibinsäure.
Polymerisation und *Entpolymerisation.*

Die Phenylstibinsäure braucht zur gegen Phenolphthalein neutral reagierenden Lösung nur etwa $^1/_3$ Mol Alkali; die Lösung wird beim Stehen wieder sauer.

Die Versuche zum Studium dieser Erscheinung, die ich in folgendem wiedergebe, wurden mit der gleichen

[1]) Hier ist auch die Beobachtung anzuführen, daß manche Arylstibinsäuren (z. B. die Nitrooxysäure, s. u.) mit der Zeit ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ändern.

Digitized by Google

Menge Substanz 0,5 g[1]) angestellt. Die wie für die Analyse präparierte, aufs feinste gepulverte Substanz wurde mit der angegebenen Menge $^n/_{10}$-Natronlauge und Wasser (unter Ausschluß von Kohlensäure) und Glaskugeln in einer Glasstöpselflasche geschüttelt, wobei sie sich rasch auflöste. Alle Titrationen wurden in der gleichen Flasche vorgenommen. Phenolphthalein als Indicator. I, IIa und b und III sind die obigen Analysensubstanzen.

Der *Anfangswert* des Alkaliverbrauchs wird am besten bei tiefer Temperatur ermittelt. 0,5 g, in die eisgekühlte Flasche gebracht, in der sich 8 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge und z. B. 40 oder 100 ccm Wasser befinden, schnell durch Schütteln gelöst und sofort mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure zurücktitriert, verbrauchen so 6,3—7 ccm $^n/_{10}$-Lauge zur neutralen Lösung. Nimmt man von vornherein nur 5 oder 6 ccm Lauge, so ist keine klare Lösung zu erreichen. Unterläßt man es, vorher zu kühlen, so findet man Anfangswerte von 7—7,5 ccm Lauge.

Gibt man zu einer so neutralisierten Lösung etwas überschüssige Natronlauge, so entfärbt sich die rote Lösung bald wieder, das *Fortschreiten der Aufspaltung (Hydratation) des Moleküls* zeigt sich aus den folgenden Versuchen. Es wurden wieder 0,5 g bei gewöhnlicher Temperatur in 8 ccm $^n/_{10}$-Lauge und 40 ccm Wasser in der Flasche gelöst, bis zum Verschwinden der roten Färbung zurücktitriert, 1 ccm $^n/_{10}$-Lauge zugegeben und jedesmal, wenn *sich die rote Lösung wieder entfärbt* hatte, ein weiterer Kubikzentimeter:

1. Substanz IIb bei gewöhnlicher Temperatur.

Zeit:	0	1 m	2 m	5 m	9 m	16 m	40 m	1 h 30 m	3 h 30 m	7 h	1 Tg
ccm $^n/_{10}$-NaOH:	7,4 + 1	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4	17,4	18,4
										nach 2 Tagen zurücktitriert	− 1
										Sa.	17,4

[1]) Nicht auf der analytischen, sondern auf einer „Giftwage" abgewogen, da die Resultate von der Schnelligkeit des Arbeitens der Verdünnung, Temperatur usw. beeinflußt werden, so daß ein Schwanken um einige Zehntel Kubikzentimeter Titrierflüssigkeit sowieso eintritt.

Digitized by Google

2. Substanz IIb bei gewöhnlicher Temperatur.

Zeit:	0	1 m	2 m	5 m	7 m	15 m	23 m	1 h	4 h	4 h 30 m	1 Tg.
ccm $^n/_{10}$-NaOH:	7,2 + 1	9,2	10,2	11,2	12,2	13,2	14,2	15,2	16,2	17,2	18,2

nach 2 Tagen zurücktitriert — 0,8

Sa. 17,4

3. Substanz IIb bei nahe an 0°.

Zeit:	0	3 m	10 m	14 m	31 m	1 h 15 m	3 h 40 m	6 h 30 m	1 Tg.	2 Tg.	2½ Tg.
ccm $^n/_{10}$-NaOH:	6,8 + 1	8,8	9,8	10,8	11,8	12,8	13,8	14,8	15,8	16,8	17,8

nach 4 Tagen zurücktitriert — 0,6

Sa. 17,2

Die Schnelligkeit ist also im Anfang groß und nimmt dann ab. Sie wächst mit steigender Temperatur. Die kleinen Unterschiede in 1. und 2. erklären sich durch schwankende Raumtemperatur, aber auch durch einen anderen Umstand.

Rückt man nämlich mit dem Zugeben von Alkali nicht ganz gleichmäßig dem Verbrauch nach, so ändert sich die Geschwindigkeit der Aufspaltung. *Überläßt man die Lösung nach der Neutralisierung auf den Anfangswert sich selbst, so schreitet die Aufspaltung nur bis zu einer Zwischenstufe fort und bleibt dann stehen.* Zum Versuch wurden 0,5 g in der beschriebenen Weise gelöst, auf den Anfangswert zurücktitriert und die neutrale Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Bis zur Rosafärbung wurden dann bei drei gleichzeitig angesetzten Versuchen gebraucht:

Nach	3 Stunden	3 ccm	$^n/_{10}$-Natronlauge
„	6 „	3 „	„
„	24 „	2,9—3 ccm	„

Es wurde also — der Anfangswert zu rund 7 gerechnet — nur ein Endwert von 10 ccm erreicht.

Läßt man die Hydratation bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge vor sich gehen, so wird der Endpunkt bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 3 Tagen erreicht:

Je 0,5 g IIb, in 40 ccm Wasser + 20 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst und nach verschiedenen Zeiten bis zur Entfärbung zurücktitriert; es ergab sich so ein Alkaliverbrauch

Digitized by Google

von	10,5	12	15,5	16,5	17,2	17,2 ccm
nach	1 Stunde	3 Stunden	1 Tag	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen

Die Aufspaltung des Moleküls geht also unter diesen Bedingungen langsamer vor sich als beim Nachrücken. Dort sind nach 1 Stunde schon über 14 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge verbraucht.

Temperaturerhöhung beschleunigt, der Endpunkt ist bei 50° schon nach 3 Stunden erreicht, der Alkaliverbrauch ist der gleiche wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Endpunkt der Neutralisation wird durch *Verdünnen* etwas heraufgesetzt, so wurde als Endwert gefunden, wenn bei den obigen Bedingungen zugesetzt wurde:

kein[1])	40	100	200 ccm Wasser
16,2	17,2	17,4	17,8 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge

Rückpolymerisation: Gibt man zu einer in der beschriebenen Weise durch Natronlauge völlig hydratisierten Lösung der Phenylstibinsäure $^n/_{10}$-Schwefelsäure, so bleibt sie zuerst klar, dann setzt langsam eine kolloidale Trübung ein, und erst wenn noch wenige Kubikzentimeter der zur Hydratation verwendeten Natronlauge abzustumpfen sind, wird die Trübung dichter. Kühlt man nach völliger Rücktitration der Natronlauge auf 0° ab und titriert dann mit $^n/_{10}$-Natronlauge wieder auf Rosafärbung, so werden etwa 8—8,5 ccm verbraucht. Die monomolekulare Säure, die wahrscheinlich in der hydratisierten Lösung als Salz vorhanden ist, ist also in freier Form in Lösung nicht beständig, sondern verwandelt sich beim Abstumpfen des Alkalis wieder in die polymere Form zurück, aber nicht sofort vollständig. Titriert man nur einen Teil des Alkalis zurück, z. B. von den gesamten 17,4 auf 13 ccm, so braucht man nahezu die

[1]) Hierbei scheidet sich wie auch bei den anderen Versuchen, wenn zu konzentriert gearbeitet wurde, eine feine Krystallisation ab, die beim Aufschütteln in atlasglänzenden Wolken die Flüssigkeit erfüllt.

Digitized by Google

gleiche Menge $^n/_{10}$-Natronlauge, bis wieder Rosafärbung eintritt, titriert man auf 8 ccm zurück, so kommt man bis zur Rosafärbung schon bei etwa 14 ccm Gesamtalkali. Läßt man nach der völligen Rücktitration des Alkalis (eventuell auch mit etwas Säureüberschuß) stehen oder schneller und besser, erwärmt man einige Stunden auf 50° und titriert dann wieder bei 0° mit Alkali, so läßt sich deutlich schon bei 5,9—6,1 ccm eine einige Augenblicke bestehende Rosafärbung beobachten; man verdünnt dabei zweckmäßig mit mindestens 100 ccm Wasser und muß die Natronlauge unter beständigem Umschwenken zutropfen lassen, um eine stellenweise hydratisierende Wirkung freier Lauge zu verhindern. Der auf diese Weise gefundene Anfangswert ist also etwas niedriger als der oben beim schnellen Lösen der trocknen Säure in Alkali und sofortiger Rücktitration gefundene (6,3—7 ccm).

Setzt man bei der Rücktitration *Methylorange* zu, so erfolgt ein sehr unscharfer Umschlag von Gelb in Braun bei 4—4,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. Doch genügt diese Menge, wie oben gesagt, nicht, um die trockne Phenylstibinsäure in Lösung zu bringen.

	Berechnet auf 0,5 g	
	für 1 Mol NaOH	für 3 Mol NaOH
A) $[3(C_6H_5SbO_2)H_2O]2H_2O$ (741,6) .	6,74 ccm	20,22 ccm $^n/_{10}$-NaOH
B) $[3(C_6H_5SbO_2)H_2O]3H_2O$ (759,6) .	6,58 ccm	19,74 ccm „

Gefunden	I	IIa	IIb	III
Anfangswert Bestimmung wie auf S. 194 (40 ccm Wasser)	7	6,6—6,7	6,8—6,9	6,3[1]) ccm $^n/_{10}$-NaOH
Endwert Bestimmung wie auf S. 195 unten (100 ccm Wasser)	18,1	17,4	17,4—17,6	18,0[1]) ccm $^n/_{10}$-NaOH

[1]) Anfangs trüb, die Trübung verschwindet langsam.

Digitized by Google

In der vorstehenden Übersicht sind die für die oben aufgestellten Formeln berechneten und die für die Analysenpräparate gefundenen Anfangs- und Endwerte zusammengestellt.

Mit Rücksicht auf den nach der Rückpolymerisation gefundenen, etwas geringeren Alkaliwert sei noch angeführt, daß sich für die tetramolekulare Formel $[4(C_6H_5SbO_2)H_2O]3H_2O$ (988,8) ein Anfangswert von 5,1 ccm und ein Endwert von 20,4 ccm $^n/_{10}$Natronlauge für 0,5 g berechnet.

Für mit Essigsäure aus alkalischer Lösung gefällte und wie oben weiter behandelte Phenylstibinsäure wurden als Endwerte 16,3—16,9 gefunden; daß dieser geringere Endwert auf zurückgehaltenem Alkali beruht, geht daraus hervor, daß Phenylstibinsäure aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt und aufgearbeitet, nachweisbare Mengen Ammoniak zurückhält.

Die eben auf den Anfangswert neutralisierte, und die Lösung der völlig hydratisierten Phenylstibinsäure in Alkali zeigen einen *charakteristischen Unterschied*: konz. Natronlauge oder konz. Kochsalzlösung fällen aus der ersteren einen voluminösen Niederschlag, aus der hydratisierten Lösung dagegen nicht.

Der mit konz. Natronlauge gefällte Niederschlag wurde abgesaugt und mit Kochsalzlösung das überschüssige Alkali herausgewaschen, nach dem Trocknen mit Methylalkohol ausgezogen und dieses Ausziehen nach dem Eindampfen der methylalkoholischen Lösung zur völligen Entfernung des Chlornatriums öfters wiederholt. Der Eindunstrückstand wurde an der Luft zur Konstanz getrocknet. Das krystallinische *Natronsalz* ist leicht und neutral in Wasser löslich, die wäßrige Lösung wird durch konz. Natronlauge oder Kochsalzlösung wieder ausgefällt.

0,5 g mit 5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge und 100 ccm Wasser 4 Tage stehen lassen. Zurücktitriert wurden 0,9 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure (Phenolphthalein), also sind zur Aufspaltung noch 4,1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge verbraucht.

Digitized by Google

Durch Eindampfen einer eben neutralisierten und filtrierten Lösung von Phenylstibinsäure, wiederholtes Aufnehmen mit Methylalkohol, Filtrieren und Wiedereindampfen wurde ein *Natronsalz* erhalten, das aus Methylalkohol krystallisierte und wie das beschriebene leicht und neutral in Wasser löslich war. Der aus Methylalkohol krystallisierte Teil gab folgende Werte:

0,5 g mit 5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge und 100 ccm Wasser 4 Tage stehen lassen. Zurücktitriert 2,6 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure, also wurden noch 2,4 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge zur Aufspaltung verbraucht.

Phenylstibinsäure verbindet sich mit Schwefelwasserstoff zu Sulfiden. Diese Phenylsubstitutionsprodukte des roten Antimonpentasulfids sind hellgelb gefärbt. Man erhält gelbe[1]) Niederschläge, wenn man Schwefelwasserstoff in Lösungen der Phenylstibinsäure z. B. in Eisessig einleitet oder auch in die alkalische Lösung und diese nachher ansäuert. Die Reaktion ist wertvoll zum Nachweis der Abwesenheit von nicht organisch gebundenem Antimonoxyd.[2]) — Kocht man die saure Suspension des voluminösen Phenylstibinsulfids, so klumpt es zusammen und wird rot; gleichzeitig tritt ein unangenehmer stechender Geruch auf: der Schwefelwasserstoff wirkt in der Wärme reduzierend und das gebildete Phenylstibinsulfür wird unter diesen Bedingungen unter Abspaltung von Schwefelantimon teilweise zerlegt.

Phenylstibintetrachlorid.

Übergießt man Phenylstibinsäure mit konz. Salzsäure, so klumpt sie zusammen, es bilden sich ölige

[1]) Wenn relativ mehr Valenzen des Antimons an Kohlenstoff gebunden sind, so werden die Schwefelverbindungen farblos, so geben Diphenylstibinsäure und Triphenylstibinhydroxyd, auch Phenylstibinoxyd und Diphenylstibinoxyd mit Schwefelwasserstoff ganz oder nahezu farblose Niederschläge.

[2]) Eine Beimengung von Antimonsulfid färbt die Fällung mehr oder weniger orange.

Digitized by Google

Schlieren; beim Stehen oder schneller und vollständiger beim Erwärmen löst sich alles auf. Die Lösung kann ohne Zersetzung erhitzt werden. Dampft man aber auf dem Wasserbad ein und erhitzt nach Entfernung der Salzsäure noch einige Zeit weiter, so ist der Rückstand nicht mehr ganz in Salzsäure löslich. Aus dem unlöslichen Anteil läßt sich das bekannte Diphenylstibintrichlorid, $(C_6H_5)_2SbCl_3.H_2O$, vom Schmelzpunkt gegen 175° durch Umkrystallisieren aus heißer verdünnter Salzsäure gewinnen, im Filtrat ist abgespaltenes Antimonchlorid mit Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Reichlicher Jodverbrauch zeigt die Bildung dreiwertiger Antimonverbindung an. Wie die komplizierte Reaktion zu deuten ist, wurde im theoretischen Teil ausgeführt.

Engt man dagegen vorsichtig bei gelinder Wärme ein, bis eben die Salzsäure entfernt ist, und bringt das zurückbleibende, leicht etwas dunkle Öl in den Exsiccator, so erstarrt es zu einer schwach gefärbten, krystallinischen Masse, die an der Luft schnell zerfließt. Schmelzpunkt nach kurzem Trocknen bei 60 bis 65°. In Salzsäure noch klar löslich, mit Schwefelwasserstoff noch hellgelbe Fällung. Leicht löslich in Äther, heißem Chloroform und Benzol, kommt aus Benzol in schönen Krystallen wieder heraus.

Im evakuierten Exsiccator wird erst nach mehreren Wochen Konstanz erreicht. Der Schmelzpunkt ist dann auf etwa 100° gestiegen, doch läßt sich bereits mit Schwefelwasserstoff deutlich abgespaltenes Antimonchlorid nachweisen. Es sei daher auf die Wiedergabe der Analysenzahlen, welche nahe auf $C_6H_5SbCl_4$ stimmen, verzichtet.[1])

Erhitzt man das durch vorsichtiges Eindampfen erhaltene Tetrachlorid, so wird Chlor abgespalten, das mit Jodkali-Stärkepapier nachweisbar ist.

[1]) Leichter ließen sich die Kernsubstitutionsprodukte des Phenylstibintetrachlorids, welche aus salzsaurer Lösung auskrystallisieren, rein herstellen und analysieren. S. unten.

Digitized by Google

Die Lösung des Phenylstibintetrachlorids in konz. Salzsäure gibt mit einer ebensolchen Lösung von Ammoniumchloriden charakteristische Niederschläge. Es gaben so Anilin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin, Dicyandiamidin, Guanidin, Harnstoff eine farblose, Athylanilin und Allylamin eine ganz schwach gelbliche, Ammoniak eine hellschwefelgelbe Fällung, bzw. Krystallisation. Abnorm ist das Verhalten gegen Methyl- und Äthylamin: beim Zugeben kann man im ersten Augenblick eine farblose Ausfällung beobachten, die aber sofort einer sattgelben Platz macht, beim Methyl- noch tiefer gefärbt als beim Äthylamin. Urethan gibt eine ölige Fällung. Genauer beschreiben will ich hier das

Ammoniumphenylchlorantimonat, $(C_6H_5SbCl_5)NH_4$.

10 g Phenylstibinsäure wurden in 40 ccm konz. Salzsäure gelöst und durch Zugabe von überschüssiger, mit Chlorammon gesättigter Salzsäure[1]) der dichte gelbe Niederschlag des Doppelsalzes ausgefällt. Er wird abgesaugt, durch gründliches Waschen mit konz. Salzsäure von der anhaftenden salmiakhaltigen Säure befreit und im Exsiccator getrocknet. Blaßgelbes, voluminöses Pulver. Im Schmelzpunktsrohr bei 260° noch unverändert. An der Luft beständig.

0,3948 g verbrauchten nach Aufschluß 20,17 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

0,3026 g gaben in Methylalkohol gelöst, mit Weinsäure und Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt: 0,5494 AgCl.

1,0024 g, mit Natronlauge destilliert, verbrauchten 25,3 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure.

Ber. für $C_6H_9NCl_5Sb$ (392,5)		Gef.
NH_4	4,60	4,54
Cl	45,16	44,89
Sb	30,62	30,70

Mit Wasser tritt Zerfall in die farblose, flockige Phenylstibinsäure und Salzsäure ein. Schon feuchter

[1]) Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 nimmt rund 4 g Chlorammon in 100 ccm auf, solche vom spez. Gew. 1,126 rund 5 g.

Digitized by Google

Äther entfärbt. Aceton, Methyl- und Äthylalkohol lösen spielend unter Entfärbung; die konz. Lösung ist trüb (offenbar durch abgeschiedenes Chlorammon) und wird beim Verdünnen klar.

Auch Antimonpentachlorid gibt in konz. salzsaurer Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Stickstoffbasen Niederschläge, und zwar mit Pyridin, Äthylamin, Methylamin, Dicyandiamidin, Guanidin farblose, mit Äthylanilin, Dimethylanilin und Anilin schwach gelbliche[1]); mit Ammoniak, Harnstoff und Urethan dagegen wird *unter diesen Bedingungen* keine Fällung erhalten.

m-Nitrophenylstibinsäure. (Formel II S. 179.)

Die Nitrierung der Phenylstibinsäure ist inzwischen beschrieben von Morgan und Micklethwait.[2]) Folgendes soll ergänzend hinzugefügt werden.

Phenylstibinsäure läßt sich durch Eintragen in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,515 nitrieren, durch geringe Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt. Man kann auch die gut getrocknete Stibinsäure in konz. Schwefelsäure lösen und mit der berechneten Menge Nitriersäure bei gewöhnlicher Temperatur behandeln. Morgan und Micklethwait wenden überschüssige Nitriersäure bei 40—50° an und erhalten ebenfalls das Mononitroprodukt. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Nitrosäure wird durch Aufgießen der Nitrierflüssigkeit auf Eis als schwach gelblicher, flockiger Niederschlag ausgefällt und aus Natronlauge und Salzsäure umgelöst. Zur weiteren Reinigung wurde in das weiter unten zu beschreibende Chlorid verwandelt und aus diesem durch Einrühren in Wasser die Stibinsäure in nunmehr farblosen Flocken zurückgewonnen. Die amorphe, trockene Substanz gibt beim Verreiben ein

[1]) Diese Verbindungen sind, unter etwas anderen Bedingungen hergestellt, zum Teil schon beschrieben. S. die Literaturangaben oben S. 186.

[2]) Journ. of the chem. soc. **99**, 2286 (1911). Zentralbl. **1912, I**, 573.

Digitized by Google

ganz schwach gelbliches Pulver. Im Schmelzpunktsrohr bei 285° bleibt es unverändert. Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, tritt plötzliches Versprühen unter Feuererscheinung ein und es entwickelt sich Antimonoxydrauch. Die Stibinsäure läßt sich, wie auch Morgan und Micklethwait angeben, in kochendem Eisessig auflösen, aber auch in mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff vermischten Alkohol ist sie löslich, unlöslich dagegen in Tetrachloräthan. Die aus alkalischer Lösung mit Mineralsäure gefällte Stibinsäure ist in den genannten Lösungsmitteln weniger löslich. Die Analyse des an der Luft getrockneten Präparats ergab:

0,3505 g verbrauchten nach Aufschluß 22,95 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,3230 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 29° und 724 mm Druck.
0,7954 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0455 g (bei 130° geringer, bei 150° starker weiterer Verlust, dann aber schon anorgan. Antimonverbindung nachweisbar).

$[3(NO_2C_6H_4SbO_2)2H_2O]3H_2O$

	Ber. für $C_{18}H_{23}O_{17}N_3Sb_3$ (912,6)	Gef.
N	4,60	4,83
Sb	39,51	39,35
H_2O 3 Mol:	5,92	5,72 [1])

Die Titration mit Alkali ergab nach der bei der Phenylstibinsäure beschriebenen Methode für 0,5 g in 100 ccm Wasser

	Anfangswert	Endwert
Ber. für Mol 912,6	5,5	16,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge
Gef.	5—5,5	15,5 „ „

Der Anfangswert ist nach Rückpolymerisation bestimmt (Näheres s. Phenylstibinsäure). Die polymere Nitrophenylstibinsäure wird durch Alkali viel schneller hydratisiert als Phenylstibinsäure (vergleichende Versuche s. unten S. 209), so daß es nicht gelingt, den Anfangswert wie bei der Phenylstibinsäure auch durch Auflösen in etwas mehr als $^1/_3$ Mol NaOH und Rücktitrieren zu bestimmen. Man muß in viel Alkali lösen

[1]) Die aus alkalischer Lösung mit Mineralsäure gefällte Nitrophenylstibinsäure gab im Exsiccator wenig Wasser ab.

Digitized by Google

und dann durch Schwefelsäure rückpolymerisieren. Bei völliger Rücktitration des Alkalis wird die Lösung nur schwach kolloidal getrübt. Erst ein reichlicher Überschuß an Mineralsäure fällt.

m-Nitrophenylstibinsäurechlorid, $3,1\text{-}NO_2.C_6H_4.SbCl_4.H_2O$.

5 g Nitrophenylstibinsäure werden in 40 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 durch Erwärmen gelöst, beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem dichten Krystallbrei. Man saugt ab, wäscht mit Salzsäure nach und trocknet sofort auf Ton im Exsiccator. Die seidige, so gut wie farblose, voluminöse Abscheidung trocknet zu Krusten von unbestimmter schwacher Färbung ein, die äußerst zerfließlich sind. Sintert nach oberflächlichem Trocknen gegen 60°. Nimmt im evakuierten Exsiccator sehr langsam an Gewicht ab, während der Schmelzpunkt steigt; erst nach 14 Tagen wurde Konstanz erreicht, der Schmelzpunkt war dann auf 140° gestiegen. Im Glührörchen Aufsieden, dann Verpuffen unter schwacher Feuererscheinung. Analyse der Substanz vom Schmelzp. 140°:

0,2808 g verbrauchten nach Aufschluß 13,67 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

0,4632 g gaben 0,6642 AgCl.

	Ber. für $C_6H_6O_3NCl_4$ (402)	Gef.
Sb	29,90	29,26
Cl	35,28	35,45

Spielend löslich in Äther und Alkohol, mit Wasser tritt Zerfall in die Stibinsäure und Salzsäure ein.

Ammonium-m-nitrophenylchlorantimonat,

$(3,1\text{-}NO_2.C_6H_4.SbCl_5).NH_4.{}^1/_2H_2O$.

Die Lösung der Nitrophenylstibinsäure in Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 gibt mit der salzsauren Chlorammonlösung[1]) ein *farbloses*, voluminöses, krystallinisches Doppelsalz, das abgesaugt, mit Salzsäure ausgewaschen

[1]) S. oben S. 201, Fußnote.

Digitized by Google

und auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Oberhalb 235° sind undeutliche Sintererscheinungen zu beobachten.

0,3973 g verbrauchten nach Aufschluß 17,6 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
1,0022 g „ , mit Natronlauge destilliert, 23,2 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure.
0,6986 g im trocknen Luftstrom auf 120° erhitzt, verl. 0,0087 g. Im nachgeschalteten Wasser ist kein Chlor nachweisbar. Nahm an der Luft die gleiche Menge Wasser wieder auf.

Ber. für $C_6H_5O_3N_2Cl_5Sb.{}^1/_2H_2O$ (443,5)		Gef.
Sb	27,10	26,63
NH_4	4,06	4,17
H_2O	1,35	1,25

Dieselbe Nitrophenylstibinsäure wurde erhalten — wenn auch in schlechter Ausbeute — durch Umsetzung von m-Nitrodiazobenzol in schwach saurer Lösung mit Brechweinstein. Sie gab in salzsaurer Lösung mit Chlorammon das Doppelsalz, das sich oberhalb 235° zersetzt, und mit Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure das unten zu beschreibende Reduktionsprodukt vom Schmelzp. 218°. Durch diesen Identitätsnachweis ist bewiesen, daß die Nitrierung in Metastellung erfolgt.[1])

o-Nitrophenylstibinsäure. (Formel I S. 179.)

13,8 g o-Nitroanilin werden unter Verwendung von 100 ccm 5n-Salpetersäure in üblicher Weise diazotiert. Zu der ständig durch Eiszugabe kalt gehaltenen Lösung gibt man 40 ccm 5n-Natronlauge und eine Auflösung von 33 g Brechweinstein. Nun setzt man unter fortgesetztem Rühren langsam Natronlauge zu, bis die Stickstoffentbindung eben kräftig einsetzt (etwa 40 ccm 5n-Lauge). Man rührt, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, macht alkalisch, säuert an und erwärmt zur völligen Abscheidung der Stibinsäure. Nach Waschen und Trocknen erhält man ein gelbbräunliches Pulver, das mit konz. Salzsäure von anorganischem Antimonoxyd

[1]) Einen anderen Beweis s. in der zitierten Abhandlung von Morgan und Micklethwait.

Digitized by Google

befreit wird. Zur weiteren Reinigung wird in alkoholischer Salzsäure gelöst, durch vorsichtigen Zusatz von Wasser dunkle Verunreinigungen ausgefällt und aus dem Filtrat durch mehr Wasser ein nunmehr gelber, flockiger Niederschlag abgeschieden. Nach dem Isolieren und Trocknen erhält man ein hellgelb bräunliches Pulver, das im Schmelzpunktsrohr bei 285° noch nicht verändert ist. Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt: plötzliches Verpuffen, weißer Rauch. In Methyl- und Äthylalkohol auch nach Zusatz von Chloroform nur sehr spärlich löslich. Löst sich beim Kochen in viel Eisessig, kommt beim Abkühlen wieder heraus.

0,3989 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 15° und 741 mm Druck.
1,0037 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0591 g.
$[3(NO_2 . C_9H_4 . SbO_2) . 2H_2O] 3H_2O$.

	Ber. für $C_{18}H_{22}O_{17}N_3Sb_3$ (912,6)		Gef.
N		4,60	4,69
H_2O	3 Mol	5,92	5,89

Die Säure ist löslich in verdünnten Alkalien, die Aufspaltung der polymeren Form geschieht auch hier wie bei der m-Nitrophenylstibinsäure rasch, ist aber wegen der Eigenfärbung der Lösung schlecht mit Phenolphthalein zu erkennen. Mit konz. Salzsäure wird die Nitrophenylstibinsäure beim Erwärmen in einen öligen Kuchen verwandelt, löst sich aber nicht auf. Leicht läßt sie sich aber, in Methylalkohol suspendiert, durch etwas konz. Salzsäure in Lösung bringen. Durch einen großen Überschuß an konz. Salzsäure wird aus dieser Lösung das Chlorid in öliger Form ausgefällt. Es erstarrt beim Stehen zu Krystallblättchen, denen eine schwer zu entfernende rötliche Färbung anhaftet. Schmelzpunkt unscharf bei etwa 127°. Luftbeständig, wird von Wasser nur langsam zerlegt. Leichtlöslich in Äther und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fallen durch Wasserzusatz die gelben Flocken der Stibinsäure.

Digitized by Google

p-Chlorphenylstibinsäure. (Formel III S. 179.)

Die Darstellung aus p-Chlordiazobenzolchlorid und Antimonoxyd — hier zweckmäßig bei gelinder Wärme — sowie die Reinigung geschieht wie für die Phenylstibinsäure beschrieben. Für die weitere Reinigung wurde aus dem aus salzsaurer Lösung auskrystallisierenden Chlorid durch Zerlegen mit Wasser die Chlorphenylstibinsäure zurückgewonnen.

Sie ist in den Eigenschaften der Phenylstibinsäure ganz ähnlich, nur läßt sich durch die Beilsteinsche Probe Chlor nachweisen. Wie die Phenylstibinsäure ist sie löslich in Gemischen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff oder mit Chloroform oder mit Benzol, aus denen sie sich beim Stehen krystallinisch abscheidet, jedoch nur sehr wenig löslich in Tetrachloräthan.

0,2910 g verbrauchten nach Aufschluß 19,8 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,9962 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0597 g.
0,8091 g „ bei 125° 0,0758 g, aber schon Spuren anorganischer Antimonverbindung nachweisbar.

$[3(Cl.C_6H_4.SbO_2)\cdot 2H_2O].3H_2O$.

	Ber. für $C_{18}H_{22}O_{11}N_3.Cl_3Sb_3$ (881,1)		Gef.	
Sb	40,93		40,89	
H_2O[1])	3 Mol: 6,13	5 Mol: 10,12	Exs.: 5,99	125°: 9,37

Die Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge ergab für 0,5 g in 100 ccm Wasser (Phenolphthalein).

	Anfangswert	Endwert
Ber. für Mol-Gew. 881,8	5,7	17,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH
Gef.	etwa 6	16,5 „ „

Da die Chlorphenylstibinsäure wie die Nitrophenylstibinsäure durch Alkalien viel schneller hydratisiert wird als Phenylstibinsäure (vergleichende Versuche s. u. S. 209), mußte auch hier der Anfangswert nach Rückpolymerisation bestimmt werden. Die Ausfällung nach dem Rücktitrieren des zur Aufspaltung verwendeten Alkalis mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure ist hier stärker als bei der Phenylstibinsäure.

[1]) Die aus alkalischer Lösung mit Salzsäure gefällte Chlorphenylstibinsäure gab im Exsiccator etwas weniger Wasser ab.

Digitized by Google

p-Chlorphenylstibinsäure löst sich leicht in konz. Salzsäure. Aus einer Lösung von 5 g in 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,185 krystallisierte in Eis ein voluminöses gelbes *Chlorid,* das im evakuierten Exsiccator seine gelbe Farbe verlor und zu Krusten von schwacher, unbestimmter Färbung eintrocknete, die, an die Luft gebracht, zerflossen.

Ammonium-p-chlorphenylchlorantimonat,

$(4,1\text{-Cl}.C_6H_4.SbCl_5)NH_4(^1/_3\,H_2O)$.

Durch Fällen der Lösung von Chlorphenylstibinsäure in Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 mit an Chlorammon gesättigter Salzsäure hergestellt, mit Salzsäure ausgewaschen. Citronengelb. Bei 250° unverändert. In Methylalkohol unter Entfärbung leicht löslich. Mit Wasser Zerfall.

0,3004 g verbrauchten nach Aufschluß 13,9 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,9967 g „ „ mit Natronlauge destilliert, 22,8 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure.

Ber. f. $C_6H_8NCl_6Sb$ (426,9)		Gef.
Sb	28,16	27,81
NH_4	4,22	4,12

Zur Analyse war die Substanz im evakuierten Exsiccator getrocknet. Eine abgewogene Menge zog an der Luft 1,56 Proz. Wasser wieder an. Die lufttrockne Verbindung ist daher wie die analoge Nitroverbindung mit $^1/_3$ Mol H_2O zu formulieren.

m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure.

28 g p-Chlorphenylstibinsäure werden unter Rühren in 200 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über 25° steigen läßt. Ist alles gelöst, so kühlt man mit Eis ab und läßt unter Rühren unterhalb 5° ein Gemisch von 4,2 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,515 und 5 ccm Schwefelsäure zutropfen. Man läßt noch eine Stunde weiter rühren, gießt dann auf Eis und arbeitet auf, wie bei der m-Nitrosäure be-

Digitized by Google

schrieben. Fast farbloses Pulver. Im Schmelzpunktsrohr bei 285° unverändert. Auf dem Platinblech Versprühen unter Feuerscheinung und Entwicklung von Antimonoxydrauch. In Methyl- und Äthylalkohol beim Erwärmen leicht löslich. Die verdünnte Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Die alkoholische Lösung trocknet beim Verdunsten zu lackartigen, glänzenden Krusten ein.

Zur Analyse wurde auch hier die freie Säure durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser hergestellt.

0,3469 g verbrauchten nach Aufschluß 20,35 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,5046 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.
1,0050 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0530 g, bei 130° wenig mehr, bei 150° 0,0726 g, dann war aber schon spurenweise anorganische Antimonverbindung nachweisbar.

$[3(Cl.NO_2.C_6H_3.SbO_2).2H_2O]3H_2O$.

	Ber. f. $C_{18}H_{19}O_{17}N_3Cl_3Sb_3$ (1016,1)	Gef.
Sb	35,48	35,25
N	4,13	4,16
H_2O	3 Mol: 5,31 5 Mol: 8,86	Exs.: 5,27 150°: 8,98

Die Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge ergab für 0,5 g in 100 ccm Wasser (Phenolphthalein):

	Anfangswert	Endwert
Ber. für Mol.-Gew. 1016,1	4,9	14,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH
Gef.	etwa 4,6	14,2 „ „

Auch hier mußte, wie bei der m-Nitro- und p-Chlorphenylstibinsäure, der Anfangswert nach Rückpolymerisation bestimmt werden, da die Säure zu schnell hydratisiert wird. Bei der Rücktitration des zur Hydratation verbrauchten Alkalis wird die Lösung nur schwach colloid getrübt, erst ein ziemlicher Überschuß an Mineralsäure fällt.

Vergleichende Versuche über die Geschwindigkeit der Hydratation verschiedener Arylstibinsäuren.

0,5 g Substanz wurden in 100 ccm Wasser und 20 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge durch Schütteln gelöst und nach 20 Minuten zurücktitriert.

Digitized by Google

	Nach 20 Min. waren verbraucht	Gefunden	
		Anfangswert	Endwert
Phenylstibinsäure IIb	10	6,9	17,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH
m-Nitrophenylstibinsäure	13,5	5—5,5	15,5 „ „
p-Chlorphenylstibinsäure	15,8	etwa 6	16,5 „ „
m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure	12,5	4,6—5	14,2 „ „
m-Aminophenylstibinsäure[1])	7,2	5,8—6	etwa 16 „ „

Wie sich zusammen mit den daneben gestellten Anfangs- und Endwerten zeigt, *bewirken saure Substituenten eine starke Beschleunigung, die basische Aminogruppe dagegen eine deutliche Verzögerung der Hydratation.*

m-Nitro-p-chlorphenylstibintetrachlorid,

4-Cl.3-NO_2.C_6H_3.1-$SbCl_4$.5 H_2O.

7 g m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure werden in 30 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 gelöst. Bei Zugabe von 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,185 erstarrt die Lösung zu einem wolligen, farblosen Krystallbrei. Man saugt ab, wäscht mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 und trocknet auf Ton an der Luft. Die seidige, voluminöse Krystallmasse trocknet zu oberflächlich schwach gefärbten Krusten ein. Das luftkonstante Präparat schmilzt gegen 80° nach vorherigem Sintern.

0,4835 g verbrauchten nach Aufschluß 18,7 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,3006 g gaben 0,3353 AgCl.
1,0072 g verloren nach 1 Tag im evakuierten Exsiccator 0,1441, in 5 Tagen 0,1513, ohne daß völlige Konstanz erreicht war.

	Ber. für $C_6H_{13}O_7NCl_5Sb$ (508,5)	Gef.
Sb	23,64	23,25
ion. Cl	27,89	27,58

H_2O 4 Mol: 14,16 5 Mol: 17,70 1 Tag: 14,31 5 Tage: 15,02

Der nach Verlust der 4 Mol H_2O im Exsiccator erhaltene Körper sintert gegen 122°. Das letzte Mol. Wasser geht im Exsiccator sehr langsam fort. Bei einem

[1]) Diese Säure ist im nächsten Teil näher beschrieben.

Digitized by Google

Versuch, es bei 105° völlig abzutreiben, trat Zersetzung ein.

Die lufttrockene Verbindung ist spielend löslich in Äther und scheidet sich beim Verdunsten in Krystallen aus. Beim Erwärmen löslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol. Mit Wasser Zerfall in Salzsäure und die flockige Stibinsäure. Beim Erwärmen im Glührörhrchen schmilzt die Substanz, dann geht Wasser fort, dann färbt sie sich dunkler, Chlor entweicht (Jodkalistärkepapier), schließlich zersetzt sie sich völlig unter schwachem Erglimmen.

Verbindung aus m-Nitro-p-chlorphenylstibintetrachlorid und Ammoniumchlorid.

Die Lösung der m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure in Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 gibt mit an Chlorammon gesättigter Salzsäure eine voluminöse, farblose Fällung. Mit Salzsäure gründlich gewaschen und — anfänglich auf Ton — an der Luft getrocknet bis zum konstanten Gewicht. Zu schwach gefärbtem Pulver zerrieben. Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern über 220° unter Gasentwicklung. Leichtlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Leichtlöslich in absolutem Äther mit geringer Trübung, dadurch von den anderen oben beschriebenen Doppelsalzen der Arylstibintetrachloride mit Ammoniumchlorid unterschieden, die sich in Äther nicht lösen. Wird durch Wasser zerlegt. Die Analyse ergab eine von den oben beschriebenen Doppelsalzen der anderen Arylstibintetrachloride abweichende Konstitution.

I. 0,4407 g verbrauchten nach Aufschluß 17,35 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
II. 0,4302 g „ „ „ 16,9 „ „
I. 0,2909 g gaben 0,3404 AgCl.
II. 0,2911 g „ 0,3422 „
I. 0,1856 g verbrauchten nach Destillation mit Natronlauge 12,1 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure.
II. 0,1737 g verbrauchten nach Destillation mit Natronlauge 11,6 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure.

Digitized by Google

1,0000 g verloren im evakuierten Exsiccator in 2 Tagen 0,1109, in 5 Tagen 0,1139, bei 110° weiterer Verlust, aber —Cl im nachgeschalteten Wasser.

$(C_6H_3.NO_2.Cl.SbCl_4)_2.NH_3.8H_2O$.

	Ber. für $C_{12}H_{25}O_{12}N_3Cl_{10}Sb_2$ (998)	Gef. I	Gef. II
Sb	24,09	23,66	23,61
ion. Cl	28,42	28,93	29,07
NH_3	1,70	1,73	1,68
H_2O	6 Mol: 10,85	nach 2 Tagen: 11,09	5 Tagen: 11,39

m-Nitro-p-oxyphenylstibinsäure. (Formel S. 179.)

Die aus 56 g p-Chlorphenylstibinsäure durch Nitrieren nach S. 208 erhaltene m-Nitrochlorphenylstibinsäure wird aus Natronlauge und Salzsäure umgelöst, abgesaugt, gewaschen und noch feucht mit 75 ccm Kalilauge 1:1 in einem Porzellanbecher auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt langsam Lösung ein und Färbung über Gelb nach Rot, man hält noch mehrere Stunden auf 90°, wobei eine rote Abscheidung einsetzt, die sich schnell vermehrt. Nach Beendigung läßt man erkalten, fügt etwas Alkohol hinzu, saugt den roten Krystallbrei ab und wäscht ihn mit Alkohol aus. Man reinigt durch Auflösen in wenig heißem Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol. Es ist das Kalisalz der m-Nitro-p-oxyphenylstibinsäure; offenbar hat sich, wie die Analogie mit dem roten nitrooxyphenylarsinsauren Kali[1]) zeigt, auch die Gruppe NO_2 und OH in aci-Form an der Salzbildung beteiligt. Aus der wäßrigen Lösung des Kalisalzes wird durch Mineralsäure die Nitrooxyphenylstibinsäure als hellbräunlicher, flockiger Niederschlag ausgefällt. Isoliert und getrocknet, bildet sie ein gelbbräunliches, chlorfreies Pulver. Sie färbt sich im Schmelzpunktsrohr etwas oberhalb 230° allmählich dunkler. Auf dem Platinblech sehr energisches Verpuffen unter Funkensprühen. Leichtlöslich in Methylalkohol, diese Lösung wird durch Wasser nicht gefällt, sondern nur etwas opalescierend getrübt. Die alkoho-

[1]) Benda und Bertheim, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3446 (1911).

Digitized by Google

lische Lösung hinterläßt beim Verdunsten lackartige Krusten. Leichtlöslich in kochendem Eisessig. Einzelne, längere Zeit aufbewahrte Präparate hatten jedoch die Löslichkeit in diesen Mitteln so gut wie vollständig verloren. Zur Analyse wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst, mit etwas Wasser vorgefällt, filtriert, dann mit Wasser völlig ausgefällt und an der Luft getrocknet.

0,1982 g versuchten nach Aufschluß 12,0 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,5016 g gaben 20 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.
0,2985 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0839.[1])
$[3(NO_2.OH.C_6H_3.SbO_2).2H_2O]5H_2O$.

	Ber. für $C_{18}H_{26}O_{22}N_3Sb_3$ (996,6)	Gef.
Sb	36,18	36,38
N	4,21	4,51
H_2O	5 Mol: 9,03	8,40

Die Säure löst sich in verdünnten Alkalien, die Hydratation der polymeren Form erfolgt schnell, läßt sich aber wegen der Eigenfärbung der Lösung schlecht mit Phenolphthalein verfolgen.

Konz. Salzsäure löst beim Erwärmen, beim Erkalten krystallisiert das *Chlorid* in geringer Menge aus, das an der Luft beständig ist. Auf Chlorammonzusatz krystallisiert das Doppelsalz aus. Chlorid wie Doppelsalz zersetzen sich nicht bei hoher Temperatur im Schmelzpunktsrohr.

p-Anisylstibinsäure.

Darstellung aus p-Anisidin nach der für Phenylstibinsäure gegebenen Vorschrift. Bemerkenswert ist bei dieser Stibinsäure, der ein kaum zu entfernender Anisolgeruch anhaftet, die leichte Zersetzlichkeit des Chlorids, worauf bereits oben (S. 187) hingewiesen wurde. p-Anisylstibinsäure löst sich nur schlecht in konz. Salzsäure, man kann sie aber leicht durch Verreiben mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 in das Chlorid überführen; oder man löst in wenig Methylalkohol unter Zusatz von

[1]) Auf 130° erhitzt, schien sich die Substanz schon zum Teil zu zersetzen.

Digitized by Google

etwas konz. Salzsäure, mit viel konz. Salzsäure fällt dann das Chlorid in glänzenden Blättchen. Es ist intensiv gelb gefärbt und sehr zerfließlich. Auf Ton gestrichen und in den evakuierten Exsiccator gebracht, war es nach 24 Stunden zu einem dunklen Öl zerflossen, das nach Anisol roch und in dem reichlich anorganische Antimonverbindung nachweisbar war.

II. Über Reduktionsprodukte aromatischer Stibinsäuren und über m-Aminophenylstibinsäure.

Mit der im ersten Teil beschriebenen Diazosynthese werden Arylstibinsäuren, Verbindungen des fünfwertigen Antimons erhalten. Es ist das ein besonders glücklicher Umstand, denn in den Arylstibinsäuren ist im Gegensatz zu den Arylstibinoxyden das Antimon verhältnismäßig fest gebunden.

Der Nachteil der bisherigen Synthesen aromatischer Antimonverbindungen war es eben, daß mit ihnen zwar auch Monophenylantimonverbindungen entstehen, aber solche des dreiwertigen Antimons, und daß diese unter den zur Synthese nötigen Bedingungen oder bei der Aufarbeitung mehr oder weniger in Diphenylantimonverbindungen übergehen. Auf *Mono*phenylantimonverbindungen war aber bei der durch chemotherapeutische Gesichtspunkte veranlaßten Neubearbeitung zunächst das Augenmerk zu richten.

Die Zersetzlichkeit des Phenylstibinchlorürs $C_6H_5SbCl_2$, die Neigung zum Übergang in Diphenylstibinchlorür ist inzwischen schon von P. Carré[1]) beobachtet und von Grüttner und Wiernick[2]) untersucht worden, wenngleich diese Autoren, da sie keine reine Monophenylantimonverbindung in Händen hatten, nur indirekte Schlüsse ziehen konnten. Daß Hasenbäumer[3]) unter

[1]) Bull. soc. chim. [4] **13**, 102 (1913). Zentralbl. **1913**, I, 1110. C. hat auch Triphenylstibin erhalten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1749 (1915).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2910 (1898). Vgl. auch oben S. 175.

Digitized by Google

seinen Arbeitsbedingungen überhaupt Monophenylstibinchlorür erhalten hat, ist schwer verständlich; trotzdem fand ich von seinen Angaben über die Eigenschaften usw. einige annähernd bestätigt, andere allerdings nicht.

Auf die Arbeit von May[1]), welcher m-Nitrophenylstibinsäure reduzierte, dabei aber offenbar zu weiter zersetzten Produkten gelangte, werde ich nach Wiedergabe meiner eigenen Ergebnisse eingehen.

Ich konnte die Monoarylverbindungen des dreiwertigen Antimons, das *Phenylstibinoxyd* C_6H_5SbO und seine Derivate durch Reduktion der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Stibinsäuren in reinem Zustand erhalten und ihre langen strittigen Eigenschaften fesstellen. Die *Arylstibinoxyde* sind amorphe Körper, in denen der saure Charakter des Antimonoxyds so gut wie ganz verdeckt ist; sie bilden dagegen mit den Halogenwasserstoffsäuren charakteristische *Halogenide* $ArSbHal_2$, in denen das Halogen nicht oder doch nicht so leicht wie im Antimontrichlorid hydrolytisch abspaltbar ist.

Die Arylstibinoxyde haben, wie gesagt, Neigung, sich zu zersetzen, d. h. einen Teil des Antimons abzuspalten[2]); sie gehen dabei in die Diaryl- oder unter manchen Bedingungen auch weiter in die Triarylantimonverbindung über:

$$C_6H_5SbO \rightarrow [(C_6H_5)_2Sb]_2O \rightarrow (C_6H_5)_3Sb.$$

Die näheren Angaben über diese präparativ verwertbaren Zersetzungsvorgänge und über die Identifizierung der dabei gebildeten Produkte finden im folgenden Teil über Di- und Triarylantimonverbindungen ihren Platz.

Die *Zersetzung* tritt beim trocknen Erhitzen ein oder auch in Lösungsmitteln; doch verhalten sich diese sehr

[1]) Journ. of the chem. soc. **101**, 1033 (1912). Zentralbl. **1912**, II, 1019.

[2]) Leichter als bei den analogen Arsenverbindungen. Daher auch die größeren Schwierigkeiten bei der bisherigen Darstellung der aromatischen Antimonverbindungen.

Digitized by Google

verschieden. So wurde als ausgesprochen konservierendes Medium für Phenylstibinoxyd Eisessig erkannt, wogegen Weinsäure die Abspaltung beschleunigt. Offenbar wirkt hier die Neigung des Antimonoxyds, mit Weinsäure eine komplexe Verbindung zu geben, lockernd auf die C-Sb-Bindung.[1])

Beim *m-Aminophenylstibinchlorürchlorhydrat*, das z. B. gegen Alkali viel empfindlicher ist als Phenylstibinoxyd und sich in wäßriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, hemmt dagegen überschüssige Salzsäure und selbst überschüssige Weinsäure die Zersetzung. Hier wird wahrscheinlich unter Mitwirkung der NH_2-Gruppe ein innerer Komplex gebildet, der das Molekül stabilisiert.

Der zwischen Antimonoxyd und Antimonsäure sich manifestierende Unterschied in der *pharmakologischen Aktvität*[2]) wird bei den Arylderivaten gewaltig gesteigert. So macht sich schon beim Arbeiten im Laboratorium mit den Mono- und noch mehr mit den Diarylstibinoxyden oder ihren Derivaten ihre Reizwirkung auf die Haut und besonders die Schleimhaut unangenehm bemerkbar.

Durch weitere Reduktion des Antimonrestes wurde aus dem Phenylstibinoxyd das *Stibiobenzol* $C_6H_5Sb{=}SbC_6H_5$ erhalten, das bisher unbekannte Analogon des Arsenobenzols und Azobenzols, ein dunkelbrauner Körper, außerordentlich sauerstoffgierig wie auch seine Kernsubstitutionsprodukte.

---

[1]) Vgl. die Untersuchungen Dimroths über aromatische Quecksilberverbindungen vom Typus ArHgAc. Dimroth fand die Stabilität bei Ac gleich $-NO_3$, $-CH_3COO$ größer als bei Ac gleich —Cl, —Br, —J in Parallele mit der geringeren Fähigkeit zur elektrischen Dissoziation und der größeren Neigung, Komplexverbindungen zu bilden bei $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 gegenüber $Hg(NO_3)_2$ und $Hg(CH_3COO)_2$. S. Brieger und Schulemann, Journ. f. prakt. Chem. 89, 97 (1914). Dort sind auch Dimroths Arbeiten zitiert.

[2]) Brunner, Arch. Exp. Path. Pharm. 68, 186 (1912).

Digitized by Google

Phenylstibinoxyd, C_6H_5SbO.

25 g Phenylstibinsäure werden in 100 cm Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 gelöst, die Lösung mit 200 ccm Methylalkohol und 90 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung nach Zugabe von 0,5 g Jodnatrium schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigen Stunden wird in eine Mischung von Eis und überschüssiger Ammoniaklösung vorsichtig eingerührt, der voluminöse Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und das Wasser durch Alkohol verdrängt. Nach dem Trocknen erhält man ein voluminöses, elektrisches Pulver. Sinterpunkt 153—154°. Erhitzt man vorsichtig im Glührörchen, so zeigt sich regelmäßig eine schwache Flamme. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,49 blendende Flamme. In den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, leichtlöslich in Eisessig und Ameisensäure.

Hasenbäumer, der die Verbindung auf anderem Wege erhielt, gibt an: Schmelzpunkt der durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltenen Substanz 150°. — Ich fand, daß Phenylstibinoxyd in Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Zur Reinigung löst man in wenig Eisessig, verdünnt mit Aceton, filtriert von einer Trübung und fällt von neuem durch Eingießen in eisgekühlte Ammoniaklösung. Sinterpunkt wie oben.

0,2063 g verbrauchten nach Aufschluß 19,05 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,2648 g gaben 0,2648 CO_2 und 0,0478 H_2O.

	Ber. für C_6H_5OSb (213,2)	Gef.
C	33,77	33,37
H	2,35	2,47
Sb	56,38	55,50

Der Antimonwert ist etwas zu niedrig. Direkte Titration ohne Aufschluß läßt sich hier nur in Gegenwart von sehr viel Methylalkohol ausführen und gibt noch etwas niedrigere Zahlen. Auf verschiedene Weise, auch aus

Digitized by Google

dem reinen Jodür hergestellte und gereinigte Substanz gab keine besseren Werte. Es ist anzunehmen, daß das in voluminöser hydratischer Form ausgefällte Oxyd beim Trocknen an der Luft oder im Exsiccator einen Rest des Wassers hartnäckig zurückhält.[1]) Eine Bestimmung etwaigen Gewichtsverlustes beim Erhitzen ist nicht angängig, da sich das Oxyd schon bei 100° allmählich zersetzt unter Bildung von Diphenylstibinoxyd.

Phenylstibinoxyd ist in Alkalien so gut wie unlöslich, es verbindet sich aber mit Halogenwasserstoffsäuren. Das charakteristischste, zum Nachweis geeignete Derivat des Oxyds ist das bisher unbekannte

Phenylstibinjodür, $C_6H_5SbJ_2$.

Man erhält es leicht, wenn man die Lösung des Oxyds in Eisessig mit Salzsäure, dann mit konz. Jodnatriumlösung versetzt, als ölige, bald zu goldgelben Krystallen erstarrende Ausscheidung. Am besten kann man es aus der Phenylstibinsäure im Anschluß an die Reduktion mit Zinnchlorür erhalten.

10 g Phenylstibinsäure werden in 40 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 gelöst und nach dem Abkühlen in Eis eine gleichfalls eiskalte Lösung von 10 g Zinnsalz in 30 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,126 zugegeben. Die Temperatur steigt um einige Grade. Man gibt eine konz. wäßrige Lösung von Jodnatrium hinzu, bis der einfallende Tropfen keine weitere gelbe Fällung hervorbringt. Die zunächst ölige Fällung erstarrt bald zu den goldgelben Krystallen, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet werden. Bei vorsichtiger Herstellung ist es gleich rein. Aus Eisessig kommt es in prachtvollen Nadeln unverändert heraus. Schmelzp. 69°.

0,3015 g verbrauchten in methylalkoholisch-wäßriger Lösung 13,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Phenophthalein).

[1]) Das muß sich bei dem hohen Antimonwert am chesten bemerkbar machen.

Digitized by Google

I. 0,3005 g in Methylalkohol gelöst, mit Salzsäure und Weinsäure versetzt, bicarbonat-alkalisch gemacht, verbrauchten 13,2 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

II. 0,3980 g verbrauchten nach Aufschluß 17,6 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

	Ber. für $C_6H_5SbJ_2$ (451,2)	Gef. I	Gef. II
Sb	26,64	26,40	26,58
J	56,28	56,01	

Spielend löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther. In unreinem Zustand der Luft ausgesetzt, färbt sich die Substanz leicht oberflächlich rot durch Abscheidung von Antimonjodür, umkrystallisiert ist sie etwas beständiger.

Phenylstibinchlorür, $C_6H_5SbCl_2$.

Man kann diese viel umstrittene Verbindung durch Behandeln des Oxyds mit Salzsäure erhalten. Doch ist dabei außerordentliche Vorsicht geboten, da sich leicht ein Teil des Antimons abspaltet und das Phenylstibinchlorür dann mit Diphenylstibinchlorür verunreinigt ist. Eine Prüfung der Umsetzungslösung mit Schwefelwasserstoff ist daher notwendig. Am besten wird das Oxyd mit einer gut gekühlten Mischung von 50 prozentiger Essigsäure und 5 n-Salzsäure verrieben. Das weiße Pulver geht in einen Klumpen über, der sich zum größten Teil löst. Man filtriert und läßt das Filtrat in Kältemischung stehen. Das Chlorür krystallisiert in schönen Nadeln oder bei langsamer Krystallisation in Tafeln. Schmelzp. 62°.[1]) (Hasenbäumer gibt 58° an, Grüttner und Wiernick erhielten ein Öl.)

0,2500 g verbrauchten, wie das Jodür direkt titriert, 18,6 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

0,2529 g verbrauchten, wie das Jodür titriert, 18,8 ccm $^n/_{10}$ NaOH (Phenolphthalein).

	Ber. für $C_6H_5SbCl_2$ (268,1)	Gef.
Sb	44,83	44,72
Cl	26,45	26,36

[1]) Längeres Aufbewahren scheint das Chlorür ebenso wie das Jodür nicht zu vertragen.

Digitized by Google

Leichtlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Nach kurzem Erwärmen der trocknen Substanz auf dem Wasserbad ist reichlich abgespaltenes Antimonchlür mit Schwefelwasserstoff nachweisbar. Phenylstibinchlorür macht sehr schmerzhafte, eiternde Blasen, wie schon früher beobachtet wurde. Grüttner und Wiernick empfahlen dagegen Waschen mit Natronlauge. Zweckmäßiger ist Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd, welche diese Verbindung durch Überführen in die nicht reizende Phenylstibinsäure unschädlich machen.

Ein *Acetat des Phenylstibinoxyds* bildet sich wahrscheinlich beim Auflösen in Eisessig. Im Hinblick auf die geringe Löslichkeit in anderen organischen Lösungsmitteln muß die leichte Löslichkeit in Eisessig nicht als physikalischer, sondern als chemischer Vorgang betrachtet werden.

Durch Ausfällen ihrer alkoholischen Lösungen mit Wasser gehen die Halogenide in *Oxyhalogenide* über, das Phenylstibinjodür z. B. in das hellgelbe flockige Oxyjodür, das hoch schmilzt; beim Auswaschen wird aber schon ein Teil des Antimons abgespalten.

Die mehrfach erwähnten Abspaltungsvorgänge lassen sich mit Schwefelwasserstoff qualitativ verfolgen. Das reine Phenylstibinoxyd gibt z. B. in Eisessiglösung oder in wäßriger Suspension eine nahezu farblose oder ganz schwach gelblich tingierte Schwefelverbindung; eine Beimengung von anorganischem Antimonoxyd zeigt sich durch satter gelbe bis rote Färbung der Fällung an.

Die Zersetzung wird deutlich gehemmt durch Eisessig; eine Lösung in Eisessig kann selbst erwärmt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Setzt man dagegen Weinsäure zu einer solchen Lösung in Eisessig, so läßt sich schon nach kurzem Stehen anorganische Antimonverbindung nachweisen und es krystallisiert das Tartrat des Diphenylstibinoxyds (s. unten Teil III).

Oxydationsmittel führen leicht in Phenylstibinsäure über. Gibt man z. B. zu einer ammoniakalischen Sus-

Digitized by Google

pension von Phenylstibinoxyd Wasserstoffsuperoxyd, so wird es glatt gelöst.

Reduktionsmittel führen zum Stibiobenzol.

Stibiobenzol, $C_6H_5Sb=SbC_6H_5$.

Behandelt man Phenylstibinsäure oder Phenylstibinoxyd mit stark reduzierenden Mitteln, so erhält man braune bis schwarze Niederschläge, die leicht veränderlich und oxydabel sind, so bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf phenylstibinsaures Natron. Bei der Herstellung dieser Reduktionsprodukte ist die Zersetzlichkeit des Phenylstibinoxyds zu berücksichtigen. Man arbeitet am besten in Eisessiglösung. Wenn man Zink oder Magnesium auf eine Eisessiglösung von Phenylstibinoxyd einwirken läßt, erhält man den dunkelbraunen amorphen Niederschlag des Stibiobenzols. Gut läßt sich das Produkt ziemlich rein erhalten auf folgende Weise:

4 g Phenylstibinoxyd werden in 80 ccm Eisessig und 80 ccm Aceton gelöst, eine Lösung von 12 g Natriumhypophosphit in 15 ccm Eisessig zugegeben und auf 65° erwärmt. Allmählich bildet sich ein brauner Niederschlag. Nach 2 bis 3 Stunden wird abgebrochen, abgesaugt[1]), mit Methylalkohol der Eisessig ausgewaschen und dann sofort im evakuierten Exsiccator getrocknet. Braunes Pulver, wird etwas über 160° langsam dunkler und sintert schließlich zu schwarzer Masse. Eine weitere Reinigung war nicht möglich.

I. 0,1831 g verbrauchten nach Aufschluß 18,55 ccm $^n/_{10}$-Jod-
II. 0,1902 g „ „ „ 19,35 „ „
lösung.

	Ber. für $C_{12}H_{10}Sb_2$ (394,4)	Gef. I	Gef. II
Sb	60,95	60,09	61,15

[1]) Aus der Mutterlauge scheidet sich beim weiteren Erhitzen noch mehr von der braunen Substanz ab.

Digitized by Google

Die Analysen sind von den Produkten zweier Darstellungen gemacht. Das braune Stibiobenzol ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es ist ein außerordentlich oxydabler Körper. An der Luft oder im nicht völlig evakuierten Exsiccator geht die Farbe sehr bald in ein helleres Braun bis Gelb über. Zweimal wurde beobachtet, daß die Substanz, an die Luft gebracht, sich von einer Stelle aus entzündete und unter Entwicklnng eines weißen Rauchs weiter glimmte. Regelmäßig geschieht dies, wenn man im Reagenzglas schwach anwärmt. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,49 blendende Lichterscheinung. In ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd leicht löslich, mit Salzsäure fällt Phenylstibinsäure aus, leicht zu identifizieren durch die Bildung des Chlorammondoppelsalzes in salzsaurer Lösung.

Die Reduktion ist sehr von den Versuchsbedingungen abhängig, leicht erhält man anders gefärbte Reduktionsprodukte mit anderem Antimongehalt. Erwärmt man z. B. 5 g Phenylstibinoxyd in 50 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm unterphosphoriger Säure vom spez. Gew. 1,27, so scheidet sich eine *tief schwarze* Substanz[1]) aus, die wie oben isoliert, nicht in so hohem Maße oxydabel ist, sonst sich aber ganz wie Stibiobenzol verhält, besonders auch in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd klar gelöst wird. Der Antimongehalt ist etwas niedriger als beim Stibiobenzol. Es liegen hier, worauf die tiefere Färbung schon hinzeigt, offenbar Gebilde mit mehreren ringförmig untereinander verbundenen Antimonatomen vor.[2]) Auch ist die teilweise Bildung von Antimonoxyd unter den Reaktionsbedingungen in Betracht zu ziehen und deren Mitwirkung bei Bildung des Reduktionsproduktes.

[1]) Dem Aussehen nach leicht mit elementarem Antimon zu verwechseln.

[2]) Vielleicht analog dem sogenannten polymeren Methylarsenik zusammengesetzt. S. Auger, Compt. rend. **138**, 1707 (1904) und Dehn, Am. Chem. Journ. **35**, 9 (1906). Zentralbl. **1906**, I, 738.

Digitized by Google

m-Aminophenylstibinchlorürchlorhydrat,

$1,3\text{-}(NH_2.HCl).C_6H_4.SbCl_2$.

30 g m-Nitrophenylstibinsäure werden mit 95 g Zinnsalz in einem geräumigen Kolben gemischt und 230 ccm gesättigte alkoholische Salzsäure in Portionen unter Umschütteln zugegeben. Die Reaktion setzt bald [1]) ein und muß ev. durch kurzes Eintauchen in Wasser gemildert werden. Nach vorübergehender Lösung scheidet sich ein dicker Krystallbrei des Reduktionsproduktes schon in der Hitze aus. Ist alle Salzsäure zugegeben und keine Nitrophenylstibinsäure mehr erkennbar, so kühlt man und saugt ab. Zur Befreiung von der Mutterlauge wird einige Male mit konz. Salzsäure angerührt und gewaschen. Man trocknet auf Ton und erhält schöne Nadeln in guter Ausbeute. Zur völligen Reinigung kann man aus wäßrigem, salzsäurehaltigem Methylalkohol (etwa 350 ccm Wasser, 200 ccm Methylalkohol und 20 ccm konz. Salzsäure, Tierkohle) krystallisieren. Wegen der noch zu besprechenden Zersetzlichkeit der Verbindung in Lösung ist schnelles Arbeiten nötig.

Farblose Nadeln, Schmelzp. 218° unter Schwarzfärbung. Ziemlich löslich in Wasser und Methylalkohol, etwas weniger in Äthylalkohol, unlöslich in Aceton, Benzol, Äther. Es ist sowohl der Antimonrest wie auch die Nitrogruppe reduziert.[2]) Die Aminogruppe läßt sich durch Diazotieren und Kuppeln nachweisen.

I. 0,3029 g verbrauchten, in wäßriger Lösung titriert 18,8 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

II. 0,3022 g verbrauchten, mit überschüssiger Jodlösung titriert, dann bicarbonatalkalisch zurücktitriert 18,85 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

---

[1]) Unter Selbsterwärmung; ev. ist etwas anzuwärmen.

[2]) Allerdings zu verschiedenen Stufen. Zinnchlorür reduziert Nitroverbindungen zu Aminen, Arsinsäuren zu Arsenoverbindungen, Stibinsäuren nur zu Derivaten der antimonigen Säure. Es sei daran erinnert, daß Bettendorfs Reagenz Arsenverbindungen, aber nicht Antimonverbindungen zum Element reduziert.

Digitized by Google

0,4590 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 26° u. 732 mm Druck
0,2026 g verbrauchten in wäßr. Lösung 19,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_6H_7NCl_2Sb$ (319,6)	Gef. I	II
N	4,38	4,43	
Sb	37,61	37,30	37,49
Cl	33,31	32,94	

Die wäßrige Lösung trübt sich beim Stehen, schneller beim Erwärmen durch Abscheidung von Antimonhydroxyd; es wird Diaminodiphenylstibinchlorür gebildet (s. Teil III).

Salzsäure wirkt hier der spaltenden Wirkung des Wassers entgegen. Eine Lösung von 1,6 g des Chlorürs in 15 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (s = 1,18) gab nach 24 Stunden mit Schwefelwasserstoff eine hellgelbe Fällung, selbst mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade hatte nur eine geringfügige Abspaltung herbeigeführt. Auch nach längerem Stehen der mit Seignettesalz und überschüssiger Weinsäure versetzten Lösung war kein anorganisches Antimon nachweisbar. — Der konservierenden Wirkung der Salzsäure ist es zu danken, daß bei der beschriebenen Darstellungsmethode in heißer alkoholischer Salzsäure das Chlorür nicht gleich weiter zersetzt wird.

Die Abspaltung von Antimonoxyd läßt sich mit Schwefelwasserstoff gut verfolgen. Eine frisch hergestellte stark verdünnte Lösung des Chlorhydrats wird durch Schwefelwasserstoff hellgelb gefärbt. Es bildet sich das Sulfür, welches in Lösung bleibt und mit Natriumacetatlösung als flockiger Niederschlag ausgefällt wird. Läßt man dagegen die Lösung des Chlorhydrats stehen und prüft von Zeit zu Zeit eine Probe mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine immer satter gelbe Färbung und nach einiger Zeit den orangeroten Niederschlag von Antimonsulfid.

Läßt man die frisch hergestellte und gleich mit Schwefelwasserstoff gesättigte hellgelbe Lösung stehen, so färbt sie sich allmählich immer tiefer; nach einigen Stunden ist sie zu einer roten Gallerte erstarrt.

Digitized by Google

Aus der frisch hergestellten, verdünnten gelben Lösung des Sulfürs wird durch überschüssige Salzsäure ein hellgelbes Chlorhydrat gefällt. So erhält man auch aus konz. Lösung des Chlorürs durch Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, während die verdünnte nur gelb gefärbt wird.

m-Aminophenylstibinjodürjodhydrat, $C_6H_4.1\text{-}SbJ_2.3\text{-}NH_2.HJ$.

Die mit etwas Salzsäure versetzte wäßrige Lösung des Chlorürs läßt auf Zusatz von Jodnatriumlösung das Jodür als leuchtend goldgelben, flockigen Niederschlag fallen, der sich bald krystallinisch absetzt. Es wird abgesaugt und gewaschen und auf Ton getrocknet. Schmelzp. 160° zu dunkelroter Flüssigkeit. Schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in warmem Alkohol, auf Zusatz von Wasser nur geringe Opalescenz. Die Titration einer solchen Lösung ergab: 0,2420 g : 12,6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (Phenolphthalein), für $NH_2C_6H_4SbJ_2HJ$ (594) berechnet sich 12,22 ccm Der etwas zu hohe Wert rührt davon her, daß ein geringer Teil des Chlors nicht durch Jod ersetzt ist. Die qualitative Untersuchung des mit $AgNO_3$ erhaltenen Niederschlags ergab einen geringen Chlorgehalt.

m-Aminophenylstibinoxyd, $C_6H_4.3\text{-}NH_2.1\text{-}SbO$.

Alkali verwandelt das Chlorür in die entsprechende Sauerstoffverbindung, aber auch dabei wird leicht ein Teil des Antimons abgespalten und die Darstellung des reinen Oxyds gelingt nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln.

Man rührt das Chlorür mit wenig Wasser und Eisstückchen zu einem Brei an, setzt vorsichtig konz. Ammoniak im Überschuß hinzu, saugt den gefällten Niederschlag nach kurzem Stehen ab, wäscht einige Male mit etwas Wasser, rührt nach dem Trocknen im Exsiccator die nun schwerer löslich gewordene Substanz nochmals mit Wasser an und saugt ab. Man erhält ein amorphes, farbloses Pulver, das gegen 170° zusammensintert. Im

Digitized by Google

frisch gefällten Zustande ziemlich löslich in viel Wasser, offenbar eine hydratische Form, nach dem Trocknen schwerer löslich. Leicht löslich in verdünnten Säuren, aus der schwefelsauren Lösung fällt Alkohol ein Sulfat. Schwerlöslich in Alkohol, löslich in viel heißem Methylalkohol, wird aber dabei schon verändert. Eine weitere Reinigung der empfindlichen Substanz war nicht möglich.

I. 0,2081 g verbrauchten in eben salzsaurer Lösung titriert, bicarbonatalkalisch zurücktitriert, 17,9 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

II. 0,2268 g verbrauchten wie I. 19,7 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

0,1785 g gaben 9,6 ccm Stickstoff bei 21° u. 732 mm Druck.

	Ber. für C_6H_6ONSb (228,2)	Gef. I	II
N	6,13	6,01	
Sb	52,67	51,70	52,20

Der Antimongehalt variierte bei verschiedenen Darstellungen etwas. Wahrscheinlich neigte auch hier, wie schon beim Phenylstibinoxyd bemerkt, das Oxyd dazu, etwas Hydratwasser zurückzuhalten. Bei 105° geringer Gewichtsverlust, dabei aber schon Zersetzung.

m-Aminophenylstibinsäure, $C_6H_4.3\text{-}NH_2.1\text{-}SbO_2.nH_2O$.

Durch Oxydation geht das m-Aminophenylstibinoxyd in m-Aminophenylstibinsäure über. Schon Luftsauerstoff oxydiert bei Gegenwart von Alkali. Zu beachten ist jedoch die beschriebene Zersetzlichkeit des Oxyds. Leitet man z. B. in die mit etwas Weinsäure versetzte, verdünnte alkalische Lösung des Oxyds längere Zeit einen kräftigen Luftstrom, so läßt sich mit konz. Salzsäure ein Chlorid ausfällen. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure besteht nach der Analyse fast völlig aus *Di*amino*di*phenylstibinsäure. Im Filtrat ist reichlich Antimonoxyd mit Schwefelwassertoff nachweisbar.

Die Oxydation zur m-Aminophenylstibinsäure gelingt dagegen auf folgende Weise:

16 g m-Aminophenylstibinchlorürchlorhydrat werden mit wenig Wasser und Eisstückchen angerührt, überschüssige Ammoniaklösung und die berechnete Menge

Digitized by Google

Wasserstoffsuperoxydlösung vorsichtig zugegeben, worauf sich alles auflöst. Dann wird mit Essigsäure ausgefällt (ein größerer Überschuß löst wieder!), abgesaugt und gewaschen. Zur Reinigung wurde in das unten beschriebene Chlorid verwandelt und aus diesem in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Natronlauge die Stibinsäure wieder in Freiheit gesetzt. Sie ist — isoliert und getrocknet — unlöslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, auch nach Zusatz von Chloroform. Leicht löslich in Alkalien und Säuren, auch mäßig verdünnte Essigsäure löst im Überschuß. Färbt sich beim höheren Erhitzen allmählich dunkel, ohne zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, schwärzt sich die farblose Substanz und glimmt dann mit weißem Rauch ab. Die Aminogruppe ist durch Diazotieren und Kuppeln nachweisbar.

0,1819 g verbrauchten u. Aufschluß 13,1 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,3729 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 19° und 735 mm Druck.
0,6945 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0602.

$$[(3\,NH_2.C_6H_4.SbO_2)H_2O]\,4\,H_2O$$

Ber. für $C_{18}H_{28}O_{11}N_3Sb_3$ (822,6)	Gef.
Sb 43,84	43,28
N 5,10	5,03
H_2O 8,75	8,67

Die Titration mit Alkali, wie bei der Phenylstibinsäure ausgeführt, ergab für 0,5 g in 100 ccm Wasser.

	Anfangswert	Endwert
Ber. für Mol.-Gew. 822,6	6,1	18,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH
Gef.	5,8—6	etwa 16 „ „

Die mit Essigsäure ausgefällte Stibinsäure gab einen Endwert von ungefähr 12,6 ccm. Die Hydratation der Aminophenylstibinsäure geht etwas langsamer vor sich wie die der Phenylstibinsäure. (Vergleichende Versuche s. oben S. 209.)

Aus einer frisch hergestellten konz. neutralen Lösung läßt sich mit Alkohol ein Natronsalz ausfällen, das leicht wieder in Wasser löslich ist. Die m-Aminophenylstibin-

Digitized by Google

säure unterscheidet sich dadurch von den anderen bisher beschriebenen Stibinsäuren.[1])

Die Aminophenylstibinsäure läßt sich diazotieren und mit Farbstoffkomponenten kuppeln. Mit aromatischen Aldehyden bildet sie gefärbte Schiffsche Basen.

Die verdünnte Lösung färbt sich mit Schwefelwasserstoff gelb, auf Zusatz von konz. Chlornatrium- oder Natriumsulfatlösung wird das Chlorid bzw. Sulfat des Sulfids als gelber Niederschlag ausgefällt. Beim Stehen der verdünnten mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung wird allmählich Schwefelantimon abgespalten, schneller beim Erwärmen.

Ein *Sulfat* wird aus der schwefelsauren Lösung der m-Aminophenylstibinsäure durch Alkohol ausgefällt. Näher untersucht wurde das

m-Aminophenylstibintetrachloridchlorhydrat,

$3,1\text{-}(NH_2.HCl)C_6H_4.SbCl_4.1^1/_2H_2O$.

Suspendiert man die Stibinsäure, am besten noch als feuchte Paste in wenig Wasser (Eis) und fügt konz. Salzsäure hinzu, so wird nach vorübergehender Lösung ein voluminöser amorpher Niederschlag ausgefällt, der bald in eine kompendiöse, krystallinische Form übergeht. Man wäscht mit etwas Salzsäure und trocknet auf Ton an der Luft. Farblose Krystalle, die oberhalb 190° schwarz werden. Leichtlöslich in Alkohol. Mit Äther Verklumpen, aber keine Lösung. Leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung wird nur bei großer Konzentration durch konz. Salzsäure gefällt.

0,2108 g verbrauchten n. Aufschluß 10,17 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,8056 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0422.
0, 8441 g „ bei 115° allmählich 0,0499.

[1]) Ebenso verhält sich die p-Aminophenylstibinsäure, die ich an anderer Stelle beschreiben werde. Bei der Nitrooxyphenylstibinsäure (s. oben S. 212) liegt der Fall anders, da bei dem dort durch Alkohol ausgefällten Salz, wie die rote Färbung zeigt, auch die $-NO_2-OH$-Gruppe an der Salzbildung beteiligt ist.

Digitized by Google

Ber. für $C_6H_7NCl_5Sb.1^1/_2H_2O$ (417,5)				Gef.	
Sb	28,79			29,00	
H_2O	$1^1/_2$Mol 6,47	Exs.	5,24	115°	5,91

0,2507 g verbrauchten zur Neutralisation in 4 Tagen 34,95 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Phenolphthalein). Ber. 35,27.[1])

Die Reduktion der m-Nitrophenylstibinsäure ist inzwischen von May[2]) ausgeführt worden. Er beschreibt ein m-Aminophenylstibinoxyd, ein m-Aminophenylstibinoxychlorid und m-Aminophenylstibinsäure. Die von den meinigen abweichenden Angaben Mays über diese Verbindungen sind dadurch zu erklären, daß bei seinen Arbeitsbedingungen das durch die Reduktion gebildete Stibinoxyd sich z. Tl. zersetzt haben muß. Selbst wenn es May gelungen sein sollte, nach der Methode Hasenbäumers reine Phenylstibinsäure als Ausgangsmaterial herzustellen, was nach dem eingangs Auseinandergesetzten fraglich ist, so muß doch bei der Reduktion oder Aufarbeitung May zu einem mit Di- bzw. Triarylantimonverbindung vermengten Präparat gelangt sein.

Ich konnte feststellen, daß sich dem m-Aminophenylstibinoxyd, wenn es ohne Kühlung, ohne besondere Vorsicht und mit Natronlauge in Freiheit gesezt war, regelmäßig mit Alkohol eine unter 100° schmelzende, basische Substanz in mehr oder minder großer Menge entziehen ließ, die sich bei der Analyse als Diaminodiphenylstibinoxyd oder mitunter sogar als Triaminotriphenylstibin bzw. ein Gemisch beider erwies.

Besonders die erstere dieser Basen ist es auch, welche hauptsächlich den von May erwähnten furcht-

---

[1]) Die Differenz erklärt sich dadurch, daß zur Neutralisation der Aminophenylstibinsäure wie der Phenylstibinsäuren überhaupt etwas weniger gebraucht wird, als sich für die völlige Hydratisierung der polymeren Form berechnet. (S. oben S. 181 und 197.)

[2]) Journ. chem. soc. **101**, 1033 (1912); Zentralbl. **1912**, II, 1019. — Bz. der Angaben von Breinl u. Nierenstein, Ann. Trop. Med. Parasitolog. Ser. T. M. Vol. II, 365 (1909) über vermeintliche Aminophenylstibinsäuren kann ich auf die Kritik von May, Journ. chem. Soc. **99**, 1382 (1913); Zentralbl. **1911**, II, 751 verweisen.

Digitized by Google

baren Reiz auf die Nasen- und Rachenschleimhaut — trocken verstäubt — ausübt. Bei dem reinen m-Aminophenylstibinoxyd beobachtete ich das in geringerem Maße.

Mays durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltene, vermeintliche, nicht näher beschriebene m-Aminophenylstibinsäure muß in der Hauptsache Diaminodiphenylstibinsäure gewesen sein. Ich schließe das u. a. aus der Angabe Mays, daß er sie aus verdünnter Lösung mit Salzsäure als Chlorid gefällt habe. Die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats auch schon in einem geringen Überschuß an verdünnter Salzsäure ist aber ein Charakteristikum der Diamidodiphenylstibinsäure, die ich weiter unten beschreibe. m-Aminophenylstibinsäure wird nur aus konz. Lösung durch konz. Salzsäure gefällt.

m,m'-Diamidostibiobenzol, $NH_2.C_6H_4.Sb=Sb.C_6H_4.NH_2$.

Durch Behandeln des m-Aminophenylstibinoxyds mit energisch reduzierenden Mitteln erhält man je nach den Bedingungen gelbe bis braune Produkte von verschiedener Zusammensetzung, zum Teil unter Mitbeteiligung von durch Spaltung gebildeter Diphenylantimonverbindung, wie der hohe Stickstoffgehalt zeigt. Auf folgende Weise gelingt es aber, das Diamidostibiobenzol zu erhalten:

3,2 g salzsaures m-Aminophenylstibinchlorür werden mit 10 ccm Wasser aufgeschlämmt, dazu eine Lösung von 10 g Natriumhypophosphit und 25 ccm Wasser gegeben, sowie 10 ccm unterphosphorige Säure vom spez. Gew. 1,15. Die Reduktion setzt unter Gelbfärbung schon bei gewöhnlicher Temperatur bald ein. Die Substanz löst sich auf. Am besten erwärmt man etwa eine halbe Stunde lang auf 50°. Die Lösung färbt sich tief rot. Alle Operationen müssen unter möglichstem Luftausschluß, am besten in Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden. Beim Abkühlen (bei etwas größerer Konzentration auch schon in der Wärme) scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, das unterphosphorigsaure oder phosphorigsaure Salz des Diamidostibiobenzols. Es löst sich wieder

Digitized by Google

auf Zusatz von viel Wasser. Man gießt in überschüssige verdünnte Sodalösung, wobei die Base als dunkelbrauner, voluminöser, flockiger Niederschlag ausfällt. Man kann auch die erwähnte Salzabscheidung durch Absaugen und Waschen mit Kochsalzlösung zuvor isolieren, dann wieder in Wasser lösen und in Sodalösung einrühren. Die Base wird abgesaugt, gründlich ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sie trocknet unter starker Volumverminderung zu schwärzlichen Krusten ein, die sich zu einem dunkelbraunen Pulver zerreiben lassen. Sintert über 120° zu einer schwärzlichen Masse. Leicht löslich in Salzsäure, die im Überschuß ein hellbräunliches Chlorhydrat fällt. Sulfate fällen aus der salzsauren Lösung ein in Wasser fast unlösliches schwefelsaures Salz. Leicht löslich in Essigsäure, Eisessig, Pyridin.

0,2549 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2Sb_2$	Gef.
N	6,60	6,67

Die direkte Titration ergab, wie erwartet, einen sehr hohen Jodverbrauch, aber immer, auch nach verschiedenen Reinigungsversuchen, etwas niedriger als der theoretische Wert.

Die Substanz ist sehr leicht oxydabel, die dunkelbraune Farbe geht an der Luft bald in ein helleres Braun über. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,49 tritt lebhafte Feuererscheinung ein. Eine durch Fällen der salzsauren Lösung mit Natronlauge hergestellte alkalische Suspension wird durch Luftdurchleiten bald entfärbt.

m-Amino-p-chlorphenylstibinchlorür-chlorhydrat.

3-(NH_2, HCl).4-Cl.C_6H_3.$SbCl_2$.

33 g m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure werden, wie für die m-Nitrophenylstibinsäure beschrieben ist[2]), mit 95 g Zinnsalz und 250 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure reduziert. Auch hier krystallisiert das Reduktionsprodukt direkt aus. Es wird durch Waschen mit konz. Salzsäure, dann mit Eisessig, dann mit Äther gereinigt.

Digitized by Google

Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt gegen 153° (Schwarzfärbung).

0,2536 g verbrauchten in saurer Lösung, dann bicarbonatalkalisch zurücktitriert, 14,05 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

0,2603 g verbrauchten 21.95 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (Phenolphthalein).

	Ber. für $C_6H_6NCl_4Sb$ (354)	Gef.
Sb	33,96	33,30
3 jon. Cl	30,05	29,90

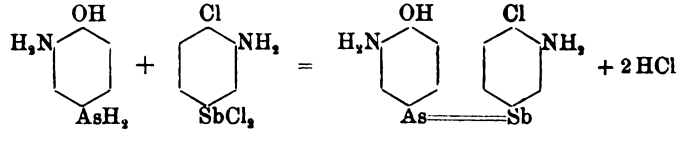
Die Substanz ist leicht löslich in Methylalkohol, in Wasser läßt sie sich besser in Lösung bringen, wenn man etwas Salzsäure zufügt.[1])

Rührt man eine methylalkoholische Lösung dieses Chlorürs in gekühlte verdünnte Ammoniaklösung ein, so erhält man das *m-Amino-p-chlorphenylstibinoxyd* als sehr voluminösen Niederschlag, im Gegensatz zum m-Aminophenylstibinoxyd auch in frisch gefälltem Zustand in Wasser nicht merklich löslich. Löslich in Salzsäure, mit konz. Salzsäure krystallisiert in der Kälte wieder das Chlorür aus. Beim Verreiben mit verd. Schwefelsäure wird ein Sulfat gebildet, welches sich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure fast nicht, leicht aber in verdünnter Salzsäure auflöst.

Unter den beim m-Aminophenylstibinoxyd beschriebenen Bedingungen wird ein Teil des Antimons abgestalten, aber weniger leicht.

---

[1]) Durch Umsetzung einer solchen Lösung mit m-Amino-p-oxyphenylarsin wurde eine rotbraune *Arsenostibioverbindung* erhalten.



s. Uhlenhuth u. Hügel, Deutsche medizin. Woch. 50, 2455 (1913). Mit Rücksicht darauf, daß von Ehrlich u. Karrer, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3564 (1913) inzwischen ähnliche Verbindungen beschrieben sind, ist auf die nähere Beschreibung hier verzichtet.

Digitized by Google

III. Über Di- und Triarylantimonverbindungen.

Diarylantimonverbindungen sind zuerst von Michaelis und Reese[1]) und von Michaelis und Günther[2]) beschrieben worden.

Nachdem die Monoarylantimonverbindungen durch die soeben beschriebene Diazosynthese leicht zugänglich geworden sind, kann man sie zweckmäßig als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Diarylantimonverbindungen verwenden.

So läßt sich die in dem vorhergehenden Teil beschriebene Neigung der Monoarylstibinoxyde und ihrer Derivate, einen Teil des Antimons abzuspalten, zur bequemen, präparativen Darstellung von *Diarylstibinoxyden* bzw. von deren Derivaten verwerten:

$$4\,C_6H_5SbO = [(C_6H_5)_2Sb]_2O + Sb_2O_3$$

$$2\,HCl\,.\,NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,SbCl_2 = (C_6H_4\,.\,NH_2\,.\,HCl)_2\,.\,SbCl + SbCl_3\,.$$

Zu *Diarylstibinsäuren* gelangte ich — außer durch Oxydation der wie eben erhaltenen Diarylstibinoxyde — indem ich Monoarylstibinoxyde auf Diazoverbindungen einwirken ließ:

$$Ar^I N_2Cl + Ar^{II}SbO + 2\,KOH = Ar^I Ar^{II}SbOOK^3) + N_2 + KCl\,.$$

Nach dieser letzteren Methode kann man, wenn Ar^I und Ar^{II} verschieden sind, *unsymmetrische Diarylstibinsäuren* herstellen wie *m-Aminodiphenylstibinsäure.*

Bz. der Eigenschaften der Diphenylstibinsäure habe ich im ersten Teil schon erwähnt, daß sie sich von der Monophenylstibinsäure in der Fähigkeit zur Polymerisation wesentlich unterscheidet. Das Verhalten gegen Alkali gestattete jedoch hier nicht, so klare Schlüsse zu ziehen wie bei der Phenylstibinsäure.

---

[1]) Diese Annalen **233**, 59 (1886).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2317 (1911).

[3]) Die wirkliche Formel des Antimonsäurerestes ist jedenfalls komplizierter. Ich habe für die Diphenylstibinsäure die alte Formel v. Michaelis C_6H_5SbOOH vorderhand beibehalten, bis ich mehr Material für die Aufstellung einer zutreffenden Formel habe.

Digitized by Google

Setzt man die Monoarylstibinoxyde noch höheren Temperaturen aus, als zum Übergang in die Diarylstibinoxyde erforderlich ist, so werden unter noch weitergehenderer Antimonabspaltung *Triarylstibine* gebildet:

$$3[(C_6H_5)_2Sb]_2O = 4(C_6H_5)_3Sb + Sb_2O_3.$$

Da auch diese Reaktion mit guter Ausbeute verläuft, sind somit alle Typen aromatischer Antimonverbindungen von der Diazosynthese aus zugänglich.

Experimentelles.

Diphenylstibinoxyd, $[(C_6H_5)_2Sb]_2O$.

Phenylstibinoxyd wird im siedenden Wasserbad unter Überleiten eines trocknen Kohlensäurestroms erhitzt. Nach etwa $1^1/_2$ Stunde macht sich eine Veränderung bemerkbar, nach etwa 4 Stunden ist das voluminöse Pulver zu einem kleinen Kuchen von Antimonoxyd zusammengesintert, der durchtränkt und überdeckt ist von einem Öl. Dieses läßt sich mit warmem Alkohol vom Antimonoxyd trennen. Beim langsamen Eindunsten krystallisieren daraus schöne dicke Krystalldrusen vom Schmelzp. 78—80°. Der Schmelzpunkt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht verändert.

0,2853 g verbrauchten nach Aufschluß 19,90 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

	Ber. für $C_{12}H_{10}OSb_2$	Gef.
Sb	42,60	41,92

Der Körper ist also identisch mit dem von Michaelis und Günther auf anderem Wege erhaltenen Diphenylstibinoxyd vom Schmelzp. 78°. Den Angaben der Genannten füge ich hinzu, daß die Substanz spielend in Äther löslich ist; es wird sich also nicht das Triphenylstibin vom Mono- und Diphenylstibinoxyd durch Ausziehen mit Äther trennen lassen, wie P. Carré[1]) angibt.

Die *Überführung von Mono- in Diphenylstibinoxyd* läßt sich auch *in Lösung* bewerkstelligen, am glattesten auf folgende Weise:

[1]) Bull. soc. chim. [4] 13, 107 (1913). Zentralbl. 1913, I, 1110.

Digitized by Google

5 g Phenylstibinoxyd werden in 50 ccm Eisessig gelöst und 25 ccm 20 prozentige Weinsäure zugegeben. Beim Stehen der Lösung scheiden sich derbe Krystalle in reichlicher Menge ab, die bei 132° schmelzen. Löst man sie in Holzgeist und rührt in verdünntes Ammoniak ein, so erhält man eine milchige Fällung, die langsam zu Krystallen erstarrt. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften ist die Substanz identisch mit dem oben erhaltenen Diphenylstibinoxyd. Die Krystalle vom Schmelzpunkt 132° sind wahrscheinlich dessen Tartrat.

Setzt man Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 zu einer Lösung des Oxyds in Eisessig, so erhält man eine voluminöse Abscheidung, die schnell krystallinisch wird und die von Michaelis und Günther für *Diphenylstibinchlorür*, $(C_6H_5)_2SbCl$, angegebenen Eigenschaften zeigt. Schmelzp. 68°, beim Erhitzen im Glührörchen Feuererscheinung. *Reduktionsmittel*, wie unterphosphorige Säure, verwandeln das Diphenylstibinoxyd in eine gelbe Verbindung, vermutlich das noch nicht beschriebene *Tetraphenyldistibin* $(C_6H_5)_2Sb—Sb(C_6H_5)_2$. Über diese gelbe Verbindung werde ich später berichten.

Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) reagiert mit Diphenylstibinoxyd zwar lebhaft aber ohne Feuererscheinung.

Die *Oxydation* wird am besten mit Wasserstoffsuperoxyd in alkoholisch-alkalischer Lösung ausgeführt und führt in glatter Weise zur Diphenylstibinsäure, die auch auf folgende Weise vom Phenylstibinoxyd aus zugänglich ist:

Diphenylstibinsäure $(C_6H_5)_2SbO.OH$.

9,3 g Anilin werden in 60 ccm 5n-Salzsäure diazotiert, unter Kühlung mit Eisstückchen eine Lösung von 21 g Phenylstibinoxyd in wenig Eisessig zugegeben und danach unter Rühren vorsichtig alkalisch gemacht. Reichliche Gasentwicklung. Nach Beendigung wird abgesaugt und aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ein flockiger Niederschlag ausgefällt, der sich in ver-

Digitized by Google

dünnter Natronlauge größtenteils wieder auflöst. Man filtriert von bräunlichen Nebenprodukten ab, und erhält nunmehr aus dem Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure fast farblose Diphenylstibinsäure in geringer Ausbeute, die zur Charakterisierung und Reinigung in verdünnter Salzsäure heiß gelöst wird. Beim Erkalten, eventuell Einengen, krystallisiert das bekannte Diphenylstibinsäurechlorid, $(C_6H_5)_2SbCl_3.H_2O$, vom Schmelzpunkt gegen 175°, von Michaelis und Reese auf anderem Wege erhalten.

Das genannte Chlorid läßt sich ferner aus den beim Eindampfen einer salzsauren Lösung von Phenylstibinsäure zurückbleibenden Zersetzungsprodukten isolieren.

Diphenylstibinsäure wird aus dem Chlorid am besten in der Weise gewonnen, daß man in Holzgeist unter Zusatz von etwas Salzsäure löst und in verdünnter Natronlauge einrührt. Mit Essigsäure erhält man dann einen sehr voluminösen Niederschlag, der abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird. Leichtes Pulver. Schmelzpunkt gegen 285°. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Substanz, entflammt dann und brennt leuchtend mit weißem Rauch ab. Michaelis und Reese geben an, daß ihre Diphenylstibinsäure, im Röhrchen rasch erhitzt, klar schmilzt, bei langsamem Erhitzen sich bei 250° verändert und bei höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in warmem Eisessig, wie Michaelis und Reese angeben; beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystalle ab. Analyse der mit Essigsäure gefällten Stibinsäure:

0,2071 g gaben 0,3512 CO_2 und 0,0684 H_2O.
1,0027 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0010, bei 125 bis 130° 0,0303.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_2Sb$	Gef.
C	46,88	46,25
H	3,58	3,70
H_2O	$^1/_2$ Mol 2,93	b. 130°: 3,02

Die Substanz wird von Wasser so gut wie nicht benetzt. Es ist fast nicht möglich, die auf die angegebene

Digitized by Google

Weise präparierte Diphenylstibinsäure nach dem Trocknen in verdünnten Alkalien aufzulösen. Zur Feststellung des Alkaliverbrauchs wurde daher das Chlorid in sehr verdünnter Natronlauge gelöst:

$(C_6H_5)_2.SbCl_3.H_2O$ (398,7). 0,5 g in 500 ccm Wasser und 50 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge geschüttelt bis zur Lösung. Zur Neutralisation (Phenolphthalein) mußten nahezu 1,5 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure zugegeben werden. Der Umschlag ist wenig scharf. Berechnet sind für 4 Mol 50 ccm, verbraucht also 48,5. Die entfärbte Flüssigkeit rötet sich beim Stehen langsam wieder, schneller beim Erhitzen oder wenn Methylalkohol zugesetzt wird. Entfärbt man wieder mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure, so tritt die Rötung langsam wieder auf usw., also der bei der Phenylstibinsäure beschriebene Vorgang in umgekehrter Richtung. Dabei scheidet sich wenig flockiger Niederschlag aus. Es erfolgt also bei Gegenwart von Alkali eine Polymerisation.

Eben gefällte Diphenylstibinsäure löst sich in Ammoniak und Soda ebenso leicht wie in Natronlauge. Die gegenteilige Angabe von Michaelis und Reese sowie von Michaelis und Günther, daß Diphenylstibinsäure sich im Gegensatz zu Phenylstibinsäure nur in kaustischem Alkali löse, ist also zu berichtigen. Die Säure neigt sehr dazu, in eine alkaliunlösliche Form überzugehen, was wohl zu dem Irrtum Veranlassung gegeben hat. Morgan und Micklethwait haben ebenfalls beobachtet, daß die Löslichkeit der Diphenylstibinsäure in Alkalien mit der Darstellungsmethode variiert. Durch Auflösen in Methylalkohol unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure und Einrühren in verdünnte Natronlauge läßt sich auch unlöslich gewordene Diphenylstibinsäure wieder in alkalische Lösung bringen.

Diphenylstibinsäure ist unlöslich in konz. Salzsäure, sie löst sich nur in verdünnter Salzsäure beim Kochen etwas auf und krystallisiert beim Erkalten sogleich aus. Auf Grund dieses Verhaltens läßt sie sich leicht von der in konz. Salzsäure löslichen Monophenylstibinsäure

Digitized by Google

trennen, die überdies aus der salzsauren Lösung mit Ammoniumchlorid ausgefällt werden kann. Diese *Trennungsmethode* wird es ermöglichen, aus dem nach der Hasenbäumerschen Methode erhaltenen Gemisch von Mono- und Diarylantimonverbindung nach Oxydation die beiden zu trennen, was bisher nicht gelungen ist.[1]) Setzt man zur heißen Lösung von Diphenylstibinsäure in Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 etwas mit Salmiak gesättigte Salzsäure, so wird kein Doppelsalz gefällt. Eine Auflösung von Pyridin in viel überschüssiger konz. Salzsäure fällt jedoch ein voluminöses Doppelsalz aus.

m-Aminodiphenylstibinsäure,

$(C_6H_4.NH_2).(C_6H_5).SbO(OH).H_2O$.

9,3 g Anilin werden unter Verwendung von 60 ccm 5n-Salzsäure diazotiert und dann schnell hintereinander bei fortgesetztem Rühren (Eisstückchen) eine neutralisierte Lösung von 32 g salzsaurem m-Aminophenylstibinchlorür und überschüssiges Alkali oder Sodalösung zugegeben. Lebhafte Stickstoffentwicklung, rötlicher Schaumzylinder. Nach längerem Rühren wird filtriert, mit Salzsäure ein flockiger Niederschlag gefällt, der sich im Überschuß eben auflöst und dann sogleich wieder ausgefällt wird. Diese Fällung mit überschüssiger Salzsäure wird abgesaugt, mit 5n-Salzsäure gewaschen und auf Ton getrocknet. Es ist das Chlorid der entstandenen Aminodiphenylstibinsäure. Man befreit durch Waschen mit Äther von anhaftendem rötlichen Farbstoff[2]), löst dann in verdünnter Natronlauge, säuert mit Salzsäure

[1]) Vgl. Grüttner und Wiernick, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1752 (1915). Übrigens müßte eine solche Trennung sich auch auf Grund der verschiedenen Löslichkeit von Phenylstibinoxyd und Diphenylstibinoxyd in Alkohol oder Äther durchführen lassen.

[2]) Es bilden sich in diesem Falle Nebenprodukte auch unter Mitwirkung der durch den teilweisen Zerfall des Chlorürs entstehenden Körper.

Digitized by Google

eben an, filtriert und fällt das Filtrat mit Natriumacetat. Nach dem Isolieren und Trocknen des flockigen Niederschlags erhält man ein Pulver, dem leicht noch eine schwache Rosafärbung anhaftet. Löslich in verdünntem Alkali. Löslich in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform. Spielend löslich in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Unlöslich in Äther und Benzol. Im Schmelzpunktsrohr Sintern von etwa 200° an. Ein aus alkalischer Lösung mit Essigsäure gefälltes und in der bisherigen Weise an der Luft getrocknetes Präparat gab folgende Zahlen:

0,2955 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 17° und 738 mm Druck.
0,7037 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0295, bei höherem Erhitzen allmählich mehr.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3NSb$	Gef.
N	4,12	4,37
H_2O	1 Mol 5,29	4,19

Aus der salzsauren Lösung wird durch einen geringen Überschuß von Salzsäure bereits das erwähnte Chlorid gefällt, das sich oberhalb 200° allmählich dunkel färbt.

m.m'-Diaminodiphenylstibinchlorürchlorhydrat,
$(C_6H_4.NH_2.HCl)_2SbCl$.

8 g m-Aminophenylstibinchlorürchlorhydrat (s. oben S. 223) werden in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung eine Stunde lang gekocht. Es scheidet sich reichlich Antimonhydroxyd ab. Man filtriert und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und filtriert. Auf Zusatz von konz. Salzsäure krystallisieren farblose, schöne Nadeln, 3,7 g. Schmelzpunkt gegen 215° unter Schwarzfärbung.

0,3008 g verbrauchten in wäßriger Lösung titriert 14,7 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,2821 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.
0,4136 g verbrauchten 30,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Phenolphthalein).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2Cl_3Sb$ (412,6)	Gef.
N	6,79	6,62
Cl	25,78	25,97
Sb	29,13	29,37

Die Verbindung ist inzwischen von Morgan und Micklethwait[1]) auf anderem Wege, durch Reduktion von mm'-Dinitrodiphenylstibinsäure. erhalten worden. Einen Schmelzpunkt geben die Autoren nicht an. Leicht löslich in Wasser; Alkalien fällen

mm'-Diamidodiphenylstibinhydroxyd, $(C_6H_4NH_2)_2.SbOH$,

als farblosen, käsigen Niederschlag, der bald in einen kompendiöseren körnigen Zustand übergeht (vermutlich Übergang einer hydratischen in eine weniger hydratische Form) und trocken unscharf über 70° sintert. Löslich in Alkohol und Aceton, schwieriger in Essigester.

0,2081 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 77° und 754 mm Druck.
0,2126 g verbrauchten in eben saurer Lösung titriert 13,35 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

	Ber. für $C_{12}H_{12}ON_2Sb$ (321,2)	Gef.
N	8,72	9,03
Sb	37,43	37,74

Diese Verbindung wurde von Morgan und Micklethwait ebenfalls beschrieben mit unscharfem Schmelzpunkt 76—80°. Ich habe wie die Genannten die Hydroxydformel gewählt, weil die Analysenzahlen dafür am besten stimmen. Wahrscheinlich ist der Unterschied gegenüber den anderen Stibinoxyden aber nur ein gradueller, da alle mehr oder weniger Adsorptionswasser zurückzuhalten scheinen.

Das Chlorür und das Oxyd haben, trocken verstäubt, eine außerordentlich reizende, tiefgehende Wirkung auf die Atmungswege. Sie übertreffen darin das m-Aminophenylstibinoxyd bzw. -chlorür, aber auch bei weitem das nicht aminosubstituierte Diphenylstibinoxyd

[1]) Chem. Soc. Proc. 28, 20 (1912).

Digitized by Google

Dichlorhydrat des mm'-Diaminodiphenylstibinchlorids,

$(C_6H_4.NH_2)_2.SbCl_3.2HCl, 2H_2O$.

Die Oxydation des Diamidodiphenylstibinoxyds wird so ausgeführt, daß man einer durch Ausfällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak frisch hergestellten alkalischen Suspension Wasserstoffsuperoxyd in geringem Überschusse zusetzt, worauf sich alles klar auflöst. Mit Essigsäure wird das Oxydationsprodukt ausgefällt. Salzsäure im Überschuß fällt das Chlorhydrat als sehr feinkrystallinischen Niederschlag, der mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird. Er ist in Wasser langsam, schneller beim Erwärmen löslich. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats auch schon in einem geringen Überschuß von verdünnter Salzsäure. Im Schmelzpunktsrohr bei 250° noch unverändert.

0,3532 g verbrauchten nach Aufschluß 13,43 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,3382 g gaben 0,4684 AgCl.
0,8000 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0465.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2Cl_5Sb$ (519,5)	Gef.
Cl	34,13	34,25
2 Mol H_2O	6,93	5,81
Sb	23,14	22,85

m,m'-Diaminodiphenylstibinsäure,

$(C_6H_4.NH_2)_2.SbOOH.{}^1/_2H_2O$.

Aus der wäßrigen Lösung wird durch Natriumacetat die freie Stibinsäure ausgefällt als voluminöser Niederschlag; isoliert man in der bisherigen Weise und trocknet an der Luft, so erhält man ein etwas grau gefärbtes Pulver, das gegen 230° sich zersetzt. Kaum löslich in Alkohol, löslich in warmem Holzgeist und in warmem Eisessig.

0,2106 g verbrauchten 12,0 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.
0,6032 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0153

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2N_2Sb.{}^1/_2H_2O$ (346,2)	Gef.
Sb	34,72	34,25
H_2O	$^1/_2$ Mol 2,60	2.54

Digitized by Google

Die trockne Substanz löst sich nicht ohne weiteres in Alkalien, leicht aber, wenn man die salzsaure Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak im Überschuß versetzt. Löst man in $^n/_{10}$-Säure und titriert dann mit $^n/_{10}$-Natronlauge, so erhält man ungefähr, wenn 1 Mol NaOH — abgesehen von der zur Lösung verwendeten Säure — verbraucht ist, einen sehr unscharfen Umschlag mit Phenolphthalein. Lösung ist schon vorher eingetreten. Aus der schwefelsauren Lösung der Stibinsäure fällt Alkohol ein voluminöses Sulfat.

Triphenylstibin, $(C_6H_5)_3.Sb$.

Phenylstibinoxyd[1]) wird im Kohlensäurestrom im Ölbad auf 180—200° erhitzt. Nach 4 Stunden extrahiert man mit Äther. Der Äther hinterläßt nach dem Eindunsten ein Öl, das fest wird, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 53° schmilzt und mit dem bekannten Triphenylstibin identisch ist (Analyse). Ausbeute gut. Mit Brom in Eisessig wurde das Dibromid vom Schmelzp. 212° erhalten (n. d. Lit. 216°).

Als Unterscheidungsreaktion gegenüber dem Diphenylstibinoxyd, das als Zwischenprodukt beim Erhitzen des Phenylstibinoxyds auftritt (seine Isolierung s. oben S. 234) führe ich das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff an. Leitet man diesen in die nicht zu verdünnte alkoholische Lösung von Diphenylstibinoxyd, so erhält man die Ausfällung des bekannten Sulfids, während eine Lösung von Triphenylstibin klar bleibt.

Tri-m-aminotriphenylstibin, $(C_6H_4.NH_2)_3.Sb$.

m-Aminophenylstibinoxyd wird im Kohlensäurestrom etwa 1 Stunde auf 120—125° erhitzt, bis eine Probe, alkalisch mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit Salzsäure nicht mehr die Ausfällung des Chlorhydrats der

[1]) Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man Diphenylstibinoxyd auf die angegebene Temperatur erhitzt.

Digitized by Google

Diaminodiphenylstibinsäure gibt. Man extrahiert mit Aceton. Wasser fällt ein Öl, beim Stehen setzen sich Krystalle an. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblos sind. Schmelzp. 124°.

Dieselbe Substanz ist von Morgan und Micklethwait[1]) einerseits und von Günther[2]) andererseits durch Reduktion von Trinitrotriphenylstibin erhalten worden. Morgan und Micklethwait geben an, daß die durch Ausfällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak erhaltene Substanz sich undeutlich bei etwa 80° zersetze. Günther gibt als Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisierten Substanz 127° an.

Zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruches der Literatur habe ich nach den Angaben beider Autoren gearbeitet und fand, daß beide Angaben richtig sind. *Triaminotriphenylstibin kann in zwei Formen hergestellt werden, die beliebig ineinander verwandelt werden können.*

Die amorphe, hydratische Form A) wird beim Ausfällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak als sehr voluminöser Niederschlag erhalten, der an der Luft bis zu Konstanz getrocknet wird. Sinterpunkt oberhalb 80°, erhitzt man weiter, so kann man deutlich über 120° ein nochmaliges Schmelzen beobachten.

Die andere Form B) krystallisiert, wie beschrieben, aus der alkoholischen Lösung. Schmelzp. 124°.

A) kann in B) übergeführt werden durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad. B) in A) durch Umlösen aus Salzsäure und Ammoniak.

A) $(C_6H_4NH_2)_3Sb.{}^1/_2H_2O$. Sinterpunkt etwas oberhalb 80°.

0,3031 g verbrauchten in schwach saurer Lösung 14,7 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

0,8080 g verloren im evakuierten Exsiccator 0,0166, bei 100° im Kohlensäurestrom nichts mehr.

---

[1]) Journ. chem. soc. **99**, 2286 (1911). Zentralbl. **1912**, I, 573.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1904.

Digitized by Google

Ber. für $C_{18}H_{18}N_3Sb.{}^1/_2H_2O$ (405,2)		Gef.
Sb	29,67	29,15
H_2O	2,22	2,05

B) $(C_6H_4.NH_2)_3Sb$. Schmelzp. 124°.

0,2647 g verbrauchten in schwach saurer Lösung 13,23 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_3Sb$ (396,2)		Gef.
Sb	30,34	30,04

Die Analyse zeigt also, daß A) und B) durch einen Gehalt von $^1/_2H_2O$ unterschieden sind. Aber nach Abgabe dieses halben Mol H_2O ist der Sinterpunkt nach wie vor oberhalb 80°. Erst durch kurzes Erhitzen auf 100°, was mit keinem weiteren Gewichtsverlust verbunden ist, wird die Umwandlung in den Körper vom Schmelzp. 124° vollzogen. Es muß also noch eine physikalische Verschiedenheit zwischen den beiden Formen bestehen, die ich mit physikalischen Methoden untersuchen will.

Interessant ist es, daß die Verbindung $(C_6H_5NH_2)_3Sb$, in welcher doch die zur Verfügung stehenden Hauptvalenzen sämtlich durch Kohlenstoffreste ersetzt sind, in einer Form aufzutreten vermag, welche dem amorphen Antimonhydroxyd, wenn frisch gefällt — in seiner käsigen, voluminösen Beschaffenheit völlig gleicht.

IV. Die Bestimmung des Antimons in Antimonkohlenstoffverbindungen.

Der für die Bestimmung des Antimons in Kohlenstoffverbindungen nötige Aufschluß wird nach der Literatur durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom bewerkstelligt und das Antimon nachher gewichtsanalytisch bestimmt.

Ich habe bei den soeben beschriebenen Untersuchungen zwei Methoden angewandt, welche eine rasche und sichere Bestimmung ermöglichen:

1. Arylstibinoxyde (Mono- und Di-) und Triarylstibine können, wenn eine Aminogruppe am Benzolkern

Digitized by Google

ist, häufig[1]) *direkt in stark verdünnter schwach saurer Lösung mit Jod titriert werden.* Es ändert nichts am Resultat, wenn man nach beendeter Titration mit Weinsäure versetzt, mit Bicarbonat übersättigt und nochmals mit Jod prüft (S. 223ff., 232, 239, 243). Hat das Stibinoxyd oder dessen Derivat keine löslich machende Aminogruppe, so kann man mitunter unter Zuhilfenahme von Weinsäure und organischen Lösungsmitteln eine zur Titration direkt geeignete bicarbonat-alkalische Lösung herstellen.

2. Für den *Aufschluß* habe ich folgende Methode[2]) ausgearbeitet:

Etwa $^1/_{1000}$ Mol Substanz wird mit 0,2 g Chlornatrium und 3 g Natriumbisulfat im Kjeldahlkolben gemischt und mit einer Mischung von 1,5 ccm Salpetersäure (1,49) und 10 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stunde[3]) gekocht. Dann läßt man erkalten, setzt zur Entfernung der Salpetersäure 1 g Ammonsulfat zu und kocht noch $^1/_2$ Stunde. Danach wird auf etwa 300 ccm verdünnt, nach Zusatz von 20 ccm 5fach normaler Salzsäure in der von Rohmer angegebenen Weise[4]) mit schwefliger Säure und Bromkali reduziert und mit $^n/_{10}$-Jodlösung bicarbonat-alkalisch titriert. —

Der Zusatz[5]) von Chlornatrium (gibt mit Salpetersäure Chlor) und Natriumbisulfat (Siedepunktserhöhung)

[1]) Für andere, hier nicht beschriebene Stibinoxyde hat sich die direkte Titration ohne Aufschluß als nicht brauchbar erwiesen.

[2]) Die Methode ist ähnlich der im D. A. B. V für die *Arsen*bestimmung im Natr. arsanilic. beschriebenen, doch sind beim Antimon nur bei genauer Beobachtung der obigen in einigen wesentlichen Punkten abweichenden Methode gute Resultate zu erzielen.

[3]) Anfangs mit kleiner, die letzte halbe Stunde mit stärkerer Flamme.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1565 (1901).

[5]) Bei manchen organischen Antimonverbindungen treten ohne die Zusätze regelmäßig Abscheidungen auf, während bei anderen die Zusätze unnötig sind. Zur Entfernung der Salpetersäure kochte ich anfangs mit je 10 ccm Wasser zweimal ab, bis ich, aufmerksam

Digitized by Google

erleichtert die Zersetzung der organischen Substanz und wirkt der Bildung von Abscheidungen entgegen.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde z. B. an dem leicht durch Umkrystallisieren zu reinigenden Phenylstibinjodür, $C_6H_5SbJ_2$, geprüft. Dieses gab bei der direkten Titration und nach Aufschluß gut übereinstimmende Werte,[1]) ebenso Brechweinstein.

Der Direktion der Chemischen Fabrik von Heyden, insbesondere Herrn Professor Dr. Seifert † und Herrn Dr. Lax bin ich für die Unterstützung der im vorstehenden beschriebenen Untersuchungen, die das Fundament für die Synthese neuer Heilmittel bildeten, und für die Erlaubnis, diesen Teil der Untersuchungen zu veröffentlichen, zu größtem Dank verpflichtet.

---

gemacht durch den ausgezeichneten Vorschlag von Stollé, B. d. d. pharm. Ges. 29, 628 (1920) beim Atoxylaufschluß dazu Ammonsulfat zu verwenden, diese bessere Methode auch beim Antimonaufschluß anwendete.

[1]) S. die Beleganalysen oben S. 219.

(Geschlossen den 30. Juli 1920.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem I. chem. Labor. der Universität Wien.]

Über Galloflavin;

von *J. Herzig.*

(Eingelaufen am 7. März 1920.)

Seit meinen letzten Publikationen[1]) über diesen Gegenstand ist eine geraume Zeit verstrichen. Unterdessen ist die Untersuchung weiter gegangen und sind in bezug auf die Erkenntnis der Konstitution dieses Stoffes wesentliche Fortschritte zu verzeichen, über die ich in möglichst kurzer Fassung berichten möchte.

Der Stand unserer Kenntnisse nach meiner letzten Abhandlung war folgender.

Galloflavin $C_{12}H_6O_8$ liefert ein Tetramethylo- und Tetracetylderivat, enthält also vier Hydroxylgruppen $[C_{12}H_2O_4(OH)_4]$.

Das Tetramethylogalloflavin $C_{12}H_2O_4(OCH_3)_4$ enthält eine mit Alkali leicht verseifbare Methoxylgruppe, aber bei dieser Verseifung tritt gleichzeitig eine Isomerisation ein. Es entsteht demnach nicht Trimethylogalloflavin, sondern eine Substanz von gleicher Zusammensetzung, welche als Trimethylo*iso*galloflavin bezeichnet wurde.

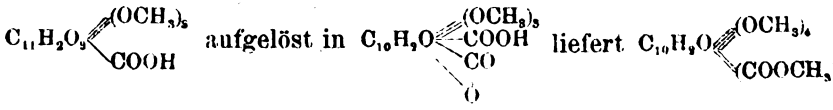
Die diesem Stoffe entsprechende Norverbindung [Isogalloflavin $C_{12}H_2O_4(OH)_4$] ist dann aus dem Galloflavin dargestellt und so den weiteren Studien leichter zugänglich gemacht worden. Auch das Trimethyloisogalloflavin konnte von da ab immer auf dem Wege Isogalloflavin —> Tetramethylo- —> Trimethylo-isogalloflavin viel besser und bequemer dargestellt werden.

Das Trimethyloisogalloflavin $C_{12}H_3O_5(OCH_3)_3$ war nach allen seinen Eigenschaften eine ausgesprochene Carbonsäure $C_{11}H_2O_3(OCH_3)_3COOH$. Es enthält aber außerdem

[1]) Monatsh. 35, 77 (1914); Ber. d. d. chem. Ges. 47, 38 und 953 (1914).

Digitized by Google

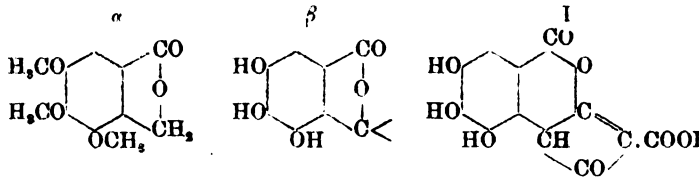
noch eine lactonartige Bindung, weil durch Behandlung mit Alkali und Dimethylsulfat der entsprechende Ätherester entsteht.



Im Trimethyloisogalloflavin ist demgemäß nur noch die Funktion eines Sauerstoffatoms aufzuklären gewesen.

Hier einsetzend, konnte in der Folge auch das Isogalloflavin selbst als Carbonsäure charakterisiert werden.

Wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen sein wird, ist es weiterhin gelungen, das Trimethyloisogalloflavin durch eine Reihe ziemlich einfacher Reaktionen zu dem bekannten 3,4,5-Trimethoxyphthalid (α) abzubauen und hierdurch den Rest β im Isogalloflavin nachzuweisen. Rechnet man die sicher vorhandene Carboxylgruppe hinzu, so harrt nur noch der wasserstoffarme Rest C_3HO der Aufklärung. Letzterer läßt sich nun derart in das Gauze einbauen, daß dadurch ein neues Ringsystem entsteht und für das Isogalloflavin das Formelbild I resultiert.

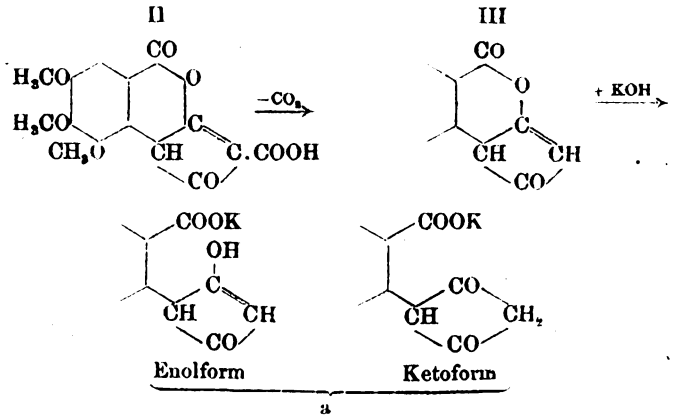


Ohne auf das Verhältnis des Galloflavins zum Isogalloflavin schon jetzt näher einzugehen, soll nun gezeigt werden, mit welchem Grade der Wahrscheinlichkeit sich die bisher bekannt gewordenen Vorgänge an der Hand dieser Konstitutionsformel für das Isogalloflavin erklären lassen.

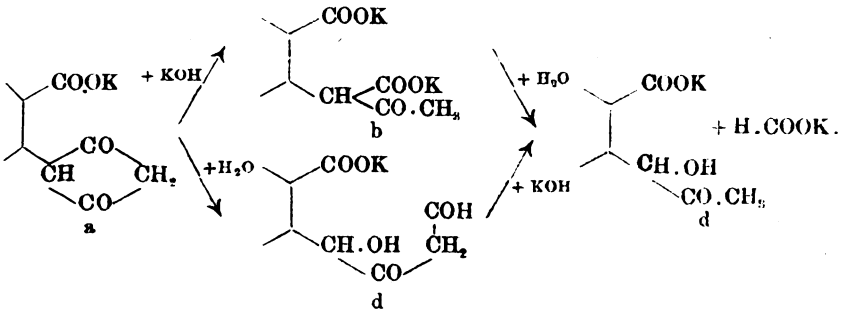
Trimethyloisogalloflavin II verliert bei der Destillation Kohlensäure und liefert die Verbindung $C_{11}H_3O_3(OCH_3)_3$ III. Unter der Einwirkung von Lauge wird die Lactonbin-

Digitized by Google

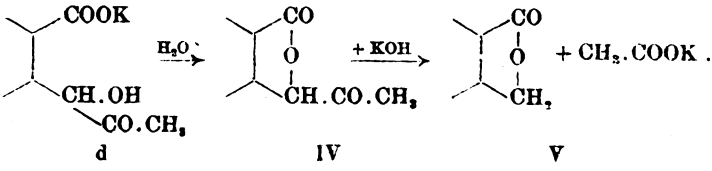
dung aufgespalten und es entsteht aus III die Verbindung a.



Das cyclische β-Diketon a kann auf zweierlei Weise weiter aufgespalten werden, die jede zum gleichen Endprodukt d führt:



d liefert seinerseits beim Ansäuern unter Wasserabspaltung die Substanz IV und diese unter weiterer Einwirkung von Lauge das 3,4,5-Trimethoxyphthalid V neben Essigsäure.



Digitized by Google

Wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen sein wird, ist die Identität des zweiten Abbauproduktes mit dem 3,4,5-Trimethoxyphthalid einwandfrei ermittelt, und auch die Abspaltung der Ameisensäure im ersten Stadium und der Essigsäure im letzten Stadium der Reaktion qualitativ nachgewiesen worden.

Nicht so einfach gestalten sich die Verhältnisse bei einer anderen Reaktion, die wir nunmehr zu behandeln haben, aber auch hier ist eine Erklärung mit Hilfe des oben gegebenen Ausdruckes für die Konstitution des Isogalloflavins ganz gut möglich. Bei der Einwirkung von Zink und Kalilauge auf Isogalloflavin entstehen nämlich zwei Körper, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_7$ bzw. $C_{10}H_8O_5$. In der ersten Verbindung ist das Kohlenstoffskelett des Isogalloflavins noch erhalten geblieben, während die zweite durch die Abspaltung des Restes $C_2H_2O_2$ aus der ersten entstanden zu sein scheint.

Die beiden Stoffe erwiesen sich als Oxysäuren. $C_{12}H_{10}O_7$ ist als Dioxydicarbonsäure $C_{10}H_6O(OH)_2(COOH)_2$, $C_{10}H_8O_5$ hingegen als Dioxymonocarbonsäure $C_9H_5O(OH)_2COOH$ erkannt worden.

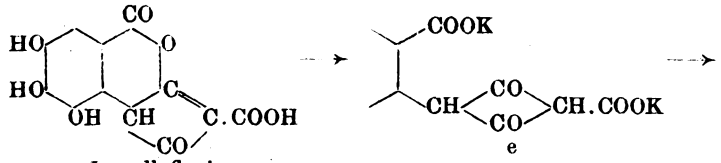
Beiden Verbindungen ist es also gemeinsam, daß sie nur zwei phenolische Hydroxylgruppen aufweisen, während das Isogalloflavin noch deren drei besitzt. Außerdem ist in beiden Substanzen die Lactonbindung aufgespalten, aber die dabei entstehende Hydroxylgruppe ist in irgendeiner Art umgewandelt worden. Im ganzen sind also zwei Hydroxylgruppen, eine präformierte und eine durch die Spaltung der Lactonbindung frisch entstandene als solche verschwunden.

Schließlich ist beim Vergleich der Zusammensetzung des Isogalloflavins $C_{12}H_6O_8$ mit der der Substanzen $C_{12}H_{10}O_7$ und $C_{10}H_8O_5$ die stattgefundene Reduktion unverkennbar. Die Erklärung der Bildung der beiden Verbindungen gestaltet sich nunmehr wie folgt.

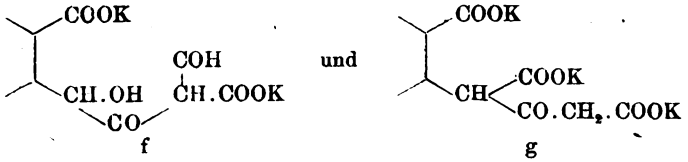
Ähnlich wie oben beim Trimethyloisogalloflavin geschildert, bildet sich aus dem Isogalloflavin durch das

Digitized by Google

Alkali allein über das cyclische β-Diketon (e) ein Gemenge der beiden möglichen Aufspaltungsprodukte (f und g).



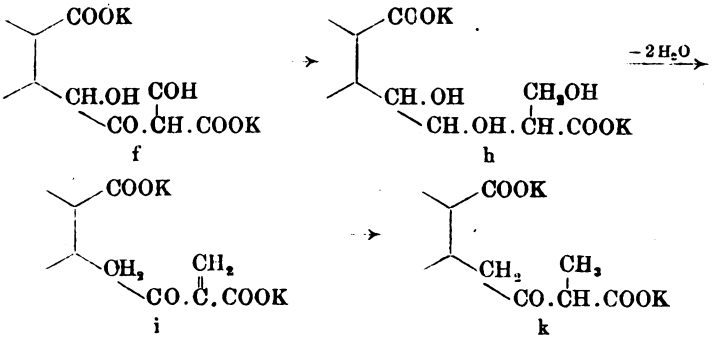
Isogalloflavin



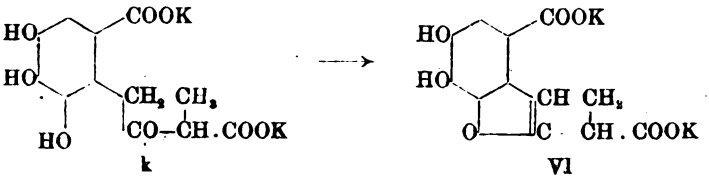
f und g

Nunmehr tritt die Phase der Reduktion durch den Zinkstaub ein.

I. f liefert so den Alkohol (h) und durch Abspaltung von $2H_2O$ das ungesättigte Keton (i), welches zum gesättigten Keton (k) umgewandelt wird.

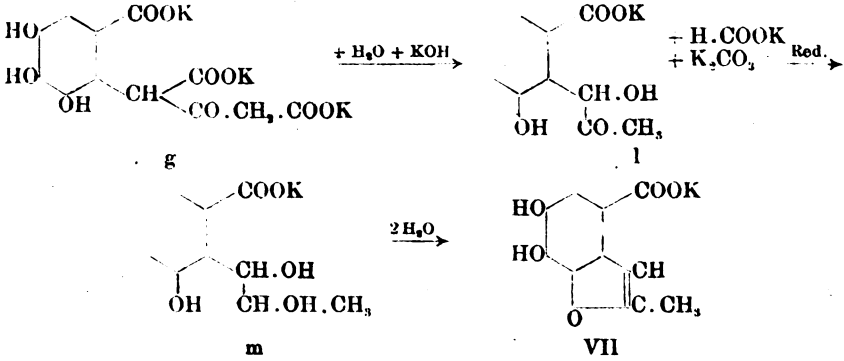


Durch Bildung des stabilen Cumaronringes wird k vor weiterer Reduktion bewahrt und es entsteht so das Kaliumsalz der Dioxydicarbonsäure $C_{12}H_{10}O_7$ (VI).



Digitized by Google

II. g spaltet vor dem Eintreten der Reduktion die beiden zum Carbonyl in β-Stellung befindlichen Carboxylgruppen ab (l). Dann tritt Reduktion ein (m), weiterhin Wasserabspaltung und Cumaronbildung und es entsteht das Kaliumsalz der Dioxymonocarbonsäure $C_{10}H_8O_5$ (VII).



Nach dieser Auffassung des Reaktionsverlaufes ist es erklärlich, daß es in keiner Weise gelungen ist, die Säure $C_{12}H_{10}O_7$ unter Abspaltung von Essigsäure in die Verbindung $C_{10}H_8O_5$ überzuführen. Die höher molekulare Substanz $C_{12}H_{10}O_7$ ist kein Zwischenprodukt der Bildung von $C_{10}H_8O_5$.

Es erübrigen noch einige Worte über das Auftreten und die Herstellung der Säure $C_{10}H_8O_5$. Nach Abscheidung der schwer löslichen Verbindung $C_{12}H_{10}O_7$ hinterbleibt eine Lösung, welche sich beim Konzentrieren stark verfärbt, so daß die in der Lösung befindlichen Substanzen mit Äther ausgeschüttelt werden müssen. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdestillieren einen zum Teil krystallinischen Rückstand, welcher nur unter großen Verlusten umkrystallisiert werden kann. Mit Alkali und Dimethylsulfat ließ sich daraus der reine Ätherester $C_9H_5O(OCH_3)_2COOCH_3$ herstellen, und ebenso leicht gelang die Isolierung des Diacetylomonomethylesters $C_9H_5O(O.CO.CH_3)_2COOCH_3$. Diesen positiven Resultaten steht die Tatsache gegenüber, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf dasselbe Produkt kein reiner Ätherester er-

Digitized by Google

halten werden konnte. Es entstanden vielmehr Fraktionen mit schwankenden Schmelzpunkten, die beim weiteren Umkrystallisieren nicht konstant werden wollten. Allerdings lagen die Schmelzpunkte maximal nur 20 bis 25° unter dem des reinen Ätheresters, und auch die bei der Analyse derartiger nicht konstant schmelzender Krystalle erhaltenen Werte waren ganz in der Nähe der für den reinen Ätherester geforderten. Es ist schwer, ein absolut sicheres Urteil zu fällen, aber es scheint mir vorläufig nicht unwahrscheinlich, daß hier ein schwer trennbares Gemisch von Äthern des Zwischenproduktes m und des Endproduktes VII vorliegt. Die Wasserabspaltung müßte danach nur sehr schwer zu Ende gehen. Die zur Herstellung des Dimethylo- oder Diacetylomonomethylesters in Anwendung kommenden Agenzien, Alkali und Dimethylsulfat, methylalkoholische Salzsäure und Essigsäureanhydrid und Natriumacetat können jedenfalls die Wasserabspaltung beschleunigen und so den Gehalt an dem ätherifizierten Endprodukt VII im Gemisch anreichern, während dies bei der Einwirkung von Diazomethan naturgemäß nicht der Fall sein kann.

In dem ursprünglichen ätherischen Extrakt können natürlich noch Spuren von $C_{12}H_{10}O_7$ (VI) neben dem Zwischenprodukt h vorhanden sein. Die oben angeführten Agenzien können aber in diesem Falle nicht zur Anreicherung der Äther von $C_{12}H_{10}O_7$, sondern höchstens zur Bildung der Derivate von i führen, weil ja das Endprodukt VI zu seinem Entstehen eines Reduktionsmittels bedarf. Das vollkommen methylierte i kann aber leicht löslich sein und in den Laugen bleiben.

Sehr interessant, aber leider auch entsprechend kompliziert, gestaltete sich das Studium der reduzierenden Acetylierung des Isogalloflavins und seiner Abkömmlinge. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ist das Isogalloflavin ganz normal zur Verbindung $C_{11}H_2O_3(OCO.CH_3)_8COOH$ acetylierbar, und diese Substanz sowie der aus ihr darstellbare Methylester $C_{11}H_2O_3(O.CO.$

Digitized by Google

$CH_3)_3COOCH_3$ ist von mir[1]) bereits beschrieben worden. Die Reaktion verläuft anders, wenn den erwähnten Agenzien noch Zinkstaub hinzugefügt wird. Die vorläufige Aufklärung dieser Einwirkung gelang durch die Untersuchung des gleichen Vorganges beim Trimethyloisogalloflavin. Es zeigte sich nämlich, daß der Gehalt an Methoxyl in diesem Reaktionsprodukt, mit dem des Ausgangsmaterials verglichen, nahezu unverändert bleibt, während sonst sehr große Verschiedenheiten auftreten. Bei der Unwahrscheinlichkeit einer Spaltung des Moleküls blieb nur der Schluß übrig, daß die Molekulargröße nahezu unverändert bleibt, indem sich CO_2 abspaltet und dafür C_2H_2O eintritt. Die Kohlensäureabspaltung ist in der Tat sowohl beim Iso- als auch beim Trimethylisogalloflavin qualitativ einwandfrei nachgewiesen worden.

In bezug auf die bedeutenden Schwierigkeiten bei der Reindarstellung und Analyse der entstehenden Körper sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Diese Reaktion ist auch in zwei Stufen durchführbar. Isogalloflavin liefert mit Anhydrid und Natriumacetat allein die Verbindung $C_{11}H_2O_6(CO.CH_3)_3COOH$ und diese mit denselben Agenzien bei Gegenwart von Zinkstaub den Körper $C_{11}H_2O_6(CO.CH_3)_4$.

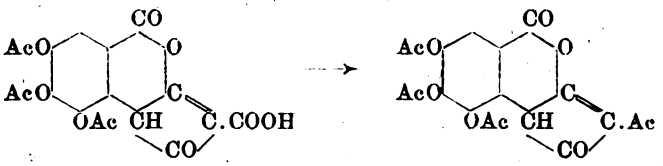
Die Einwirkung verläuft in diesem Sinne nur bei den Abkömmlingen mit freier Carboxylgruppe, also beim Isogalloflavin selbst, beim Triacetylo- und Trimethyloisogalloflavin. Unverändert bleiben hingegen das Destillationsprodukt des Trimethyloisogalloflavins, der Methylester des Trimethylo- und der des Triacetyloisogalloflavins.

Der innere Zusammenhang zwischen der Kohlensäureabspaltung und dem Eintritt der Acetylgruppe ist sehr auffallend und die Annahme liegt nahe, daß die Carboxylgruppe direkt durch den Acetylrest ersetzt wird, wie folgt.

---

[1]) Monatsh. **35**, 82 (1914).

Digitized by Google

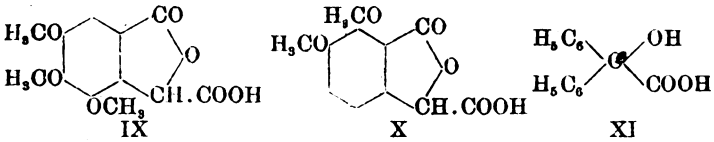


Triacetyloisogalloflavin VIII

Die vier Acetylgruppen des Körpers VIII sind leicht verseifbar, was auf den ersten Blick gegen die direkte Kohlenstoffbindung des einen Acetylrestes zu spreehen scheint, allein von anderen Fällen abgesehen haben wir selbst in der Verbindung IV eine leicht abspaltbare, direkt an Kohlenstoff gebundene Acetylgruppe kennen gelernt.

Versuche, diese Reaktion durch das Studium analoger Fälle aufzuklären, zeigten, daß die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub von Substanz zu Substanz verschieden verläuft. Es war vorläufig kein einheitliches Bild zu erlangen und es wird bis zur vollkommenen Aufhellung noch einiger Aufwand an Zeit und Material notwendig sein.

Bis jetzt kamen in Betracht die 3,4,5-Trimethoxyphthalidcarbonsäure (IX), die 5,6-Dimethoxyphthalidcarbonsäure (X) und die Benzilsäure XI.



IX X XI

IX liefert glatt und nahezu quantitativ das entsprechende Phthalid und zwar mit und auch ohne Zinkstaub. Es tritt also nur Kohlensäureabspaltung ein.

Bei der Benzilsäure (XI) hingegen ist ein anderer Verlauf der Reaktion nachweisbar. Neben der Acetylobenzil- entsteht, allerdings in geringer Menge, die β,β-Diphenylpropionsäure im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + CH_3.COOH = CO_2 + H_2O + \begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix}\!>\!CH.CH_2.COOH,$$

Digitized by Google

ähnlich dem Vorgang bei den α-Ketonsäuren nach der Beobachtung von Homolka:

$$R.CO.COOH + CH_2.COOH = CO_2 + H_2O + R.CH = CH.COOH$$ [1]).

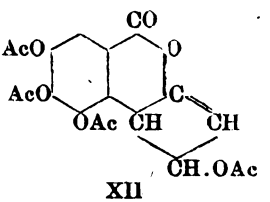
An die Benzilsäure anschließend sind entsprechende Versuche mit Benzophenon und Benzhydrol im Gange.

Komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei der Substanz X. Das entsprechende Phthalid (Mekonin) entsteht sicher nicht. Es bildet sich vielmehr eine sehr schön krystallisierende Substanz, deren genaue Untersuchung wegen Mangels an Material bis jetzt unmöglich war.

Beim Mekonin selbst konnte vollkommene Reaktionslosigkeit auch bei Anwesenheit von Zinkstaub konstatiert werden. Es wurde unverändert wieder gewonnen.

Um eine klare Einsicht in die Rolle des Zinkstaubs bei diesen Reaktionen zu erlangen, sind auch Versuche mit Essigsäureanhydrid und Zinkacetat unternommen worden. Diese Agenzien erwiesen sich auf Isogalloflavin und Trimethyloisogalloflavin als unwirksam, so zwar, daß beide Körper unverändert wiedergewonnen wurden. Beim Isogalloflavin sind also unter diesen Umständen nicht einmal die drei freien Hydroxylgruppen acetyliert worden.

Obwohl ich die oben angegebene Formulierung für das reduzierend acetylierte Isogalloflavin für die wahrscheinlichere halte, muß ich doch bemerken, daß mit Rücksicht darauf, daß die Reaktion nur bei Gegenwart von Zink vor sich geht, eine Reduktion nicht ausgeschlossen werden kann. Danach müßte die Carbonylgruppe reduziert werden und das Acetylprodukt wäre ein einfacher Tetraacetyläther (XII)



XII

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 987 (1885); **19**, 1089 (1886).

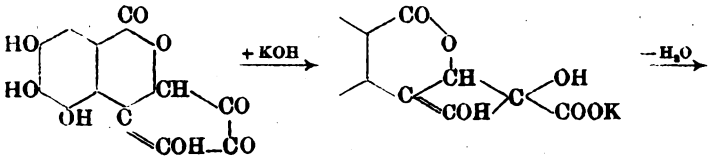
Digitized by Google

Die bei der Analyse für den Wasserstoffgehalt gefundenen Werte wären kein Hindernis, da die Differenz für H_2 nur 0,48 Proz. beträgt. Der Zusammenhang zwischen der Abspaltung von CO_2 und dem Eintritt von C_2H_2O ginge allerdings bei dieser Annahme ganz verloren.

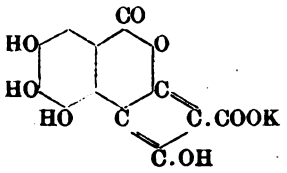
Wie man aus der bisherigen Darstellung ersehen haben wird, sind noch manche Verhältnisse nicht vollkommen geklärt, und es wird sich vielleicht in der Folge eine oder die andere Veranlassung zur Änderung meiner Auffassung ergeben. Im großen und ganzen scheint mir aber die Frage nach der Konstitution des Isogalloflavins erledigt.

Das Verhältnis des Galloflavins zum Isogalloflavin anlangend, ist daran festzuhalten, daß erstere Verbindung keine Carboxylgruppe enthält. Sie ist auch in keinerlei Weise mit alkoholischen Säuren esterifizierbar.

Daher ist die Annahme berechtigt, daß der cyclische Vierkohlenstoffring des Isogalloflavins aus einem Fünfkohlenstoffsystem des Galloflavins durch eine Art Benzilsäureumlagerung und darauf folgende Wasserabspaltung entsteht.



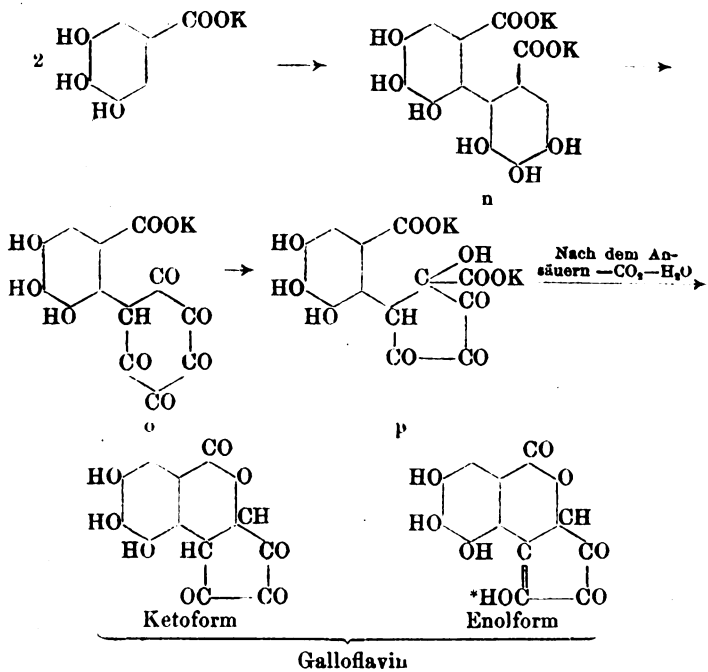
Galloflavin (Enolform)



Isogalloflavin (Enolform)

Aus der Gallussäure entstünde vorerst das Diphenylderivat n, dann käme Oxydation, Umlagerung, Abspaltung von CO_2 und H_2O im Sinne folgenden Schemas:

Digitized by Google



Die Darstellung des Galloflavins aus Gallussäure hätte ihr Analogon im Entstehen der Krokonsäure, welche ja auch in alkalischer Lösung durch Oxydation vor sich geht.

Die mit * bezeichnete Hydroxylgruppe des Galloflavins dürfte stark aciden Charakter besitzen und könnte die Ursache der leichten Verseifbarkeit *einer* Methoxylgruppe im Tetramethylogalloflavin sein.

Über die Relation zwischen Purpurogallin und Galloflavin soll gelegentlich noch gesprochen werden.

Experimenteller Teil.

I. Abbau des Trimethyloisogalloflavins.[1])

Trimethyloisogalloflavin, $C_{11}H_2O_3(OCH_3)_3COOH$, liefert beim Destillieren CO_2 und die Verbindung $C_{11}H_3O_3(OCH_3)_3$.

[1]) Bearbeitet von Elisabeth Eyweling und Hedwig Brunner.

Digitized by Google

Die noch nicht publizierte Analyse dieser Verbindung soll nunmehr nachgetragen werden.

— 4,22 mg (bei 100° getrocknet) gaben 9,48 CO_2 und 1,79 H_2O. 0,1892 g gaben nach Zeisel 0,4882 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_3O_2(OCH_3)_3$	Gef.
C	60,87	61,27
H	4,34	4,74
OCH_3	33,69	34,09

Das Destillationsprodukt erwies sich resistent gegen Diazomethan und gegen die gewöhnliche und reduzierende Acetylierung. Die Substanz wurde immer mit unverändertem Schmelz- und Mischschmelzpunkt wiedergewonnen.

Kompliziert gestalten sich die Verhältnisse betreffend das Verhalten gegen Alkali. Der Körper besitzt, wie zu erwarten war, noch Lactoncharakter, er löst sich erst in der Wärme in Alkali auf, scheidet sich beim Ansäuern in der Kälte nicht aus, kann aber beim Ansäuern in der Wärme mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt wieder gewonnen werden.

Der Nachweis der Lactonbindung durch weiteres Methylieren mit Alkali und Dimethylsulfat gelang nicht, weil dabei immer amorphe Produkte erhalten wurden. Auch mit Alkali allein entstehen leicht sirupöse Substanzen, und nur unter bestimmten Bedingungen kann ein schön krystallisierender Stoff erhalten werden, dessen Darstellung und Eigenschaften nunmehr mitgeteilt werden sollen.

1 g des Destillationsproduktes wurde mit 25 ccm Methylalkohol und 25 ccm 10prozentiger wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade durch 30 Minuten erwärmt, darauf mit 25 ccm konz. Salzsäure durch weitere 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann erkalten gelassen. Die Flüssigkeit trübte sich nur ganz minimal, aber beim Ausschütteln mit Äther konnte eine krystallinische Substanz erhalten werden, welche zum Unterschiede vom Ausgangsmaterial (Schmelzp. 130 bis 132°) schon unter 100° schmolz.

Digitized by Google

Die Rohausbeute schwankte zwischen 70 und 80 Proz. des Ausgangsmaterials. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol hat sich die Quantität manchmal bedeutend vermindert, und die Ausbeute betrug im besten Fall gegen 60 Proz. Der Schmelzpunkt blieb bei 74—77° konstant.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Werte.

4,410 mg gaben 9,51 CO_2 und 2,14 H_2O.
4,310 mg „ nach Zeisel 11,373 AgJ.
0,1296 g „ „ „ 0,3469 AgJ.

	Gef.	
C	58,81	
H	5,43	
OCH_3	34,87	35,33

Da die theoretisch für das Ausgangsmaterial geforderten Zahlen nicht sehr stark von den eben mitgeteilten abweichen, sind zur Vorsicht von verschiedenen Darstellungen herrührende Proben analysiert worden. Außerdem war Hr. Prof. Pregl so liebenswürdig, eine Mikroelementaranalyse mit Quecksilbergasometer und zweimaligem Durchleiten der Gase auszuführen und hat hierbei die gleichen Resultate erhalten. Die gesamten Werte waren

C	58,81	59,05	59,11	58,85	58,90
H	5,43	5,42	5,39	5,15	5,68
OCH_3	34,87	34,97			

Über die Reinheit und Einheitlichkeit der Substanz kann daher kein Zweifel bestehen und die erhaltenen Zahlen stimmen am besten auf den Ausdruck $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3$.

	Ber. für $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3$	Gef. im Mittel
C	58,66	58,94
H	5,26	5,41
OCH_3	34,96	34,92

Die Molekulargröße wurde nach der Mikrosiedemethode in Aceton zu 253, 267 und 270 gefunden. Für den obigen Ausdruck berechnet sich 266.

Digitized by Google

Die Substanz ist gegen Diazomethan vollkommen resistent und enthält noch die Lactongruppe. In Alkali gelöst, kalt angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, hinterblieb beim Abdunsten des Äthers in der Kälte eine sirupöse Masse. In der Wärme angesäuert, trat das Ausgangsmaterial auf, welches auch beim Aufkochen der in der Kälte gewonnenen sirupösen Masse entstand. Ein Versuch ist derart abgeändert worden, daß in die kalte alkalische Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Diese Lösung gab an Äther nicht wägbare Spuren ab, während beim Ansäuern in der Wärme das Ausgangsmaterial erhalten wurde. Ausbeute aus 0,2 g 0,19.

Der direkte Beweis für die Lactonbindung durch weitere Methylierung mißlang, weil dabei ein komplizierter Prozeß vor sich geht. Mit Lauge und Dimethylsulfat entsteht eine Substanz, welche in Methylalkohol weniger löslich ist als das Ausgangsmaterial, und daher als erste Fraktion ausfällt. Die Substanz aus der Lauge wurde neuerdings behandelt, ergab eine neuerliche Ausbeute, bis dann zuletzt ein nicht mehr krystallinisches Produkt zurückblieb.

Der Schmelzpunkt der neu entstandenen Substanz wurde bei 134—136° konstant. Petroläther (60—80°) eignet sich zur Reinigung besser als Methylalkohol. Auch aus Wasser krystallisierte die Verbindung sehr schön.

Weitere Versuche ergaben sehr bald, daß zur Bildung dieser Substanz die Einwirkung von Dimethylsulfat entbehrt werden kann. Es genügt beispielsweise, 1 g der Verbindung $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3$ dreimal in je 20 ccm 10 prozentiger Kalilauge zu lösen, etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade zu erwärmen und dann mit Schwefelsäure schwach anzusäuern und wieder 20 Minuten zu erwärmen. Die Reaktion ist dann beendet, und die Ausbeute gestaltet sich ziemlich befriedigend.

Die Analyse dieser Verbindung (100° getrocknet) lieferte folgende Daten.

Digitized by Google

4,431 mg gaben 9,63 CO_2 und 2,15 H_2O.
4,709 mg „ 10,24 CO_2 und 2,22 H_2O.
4,014 mg „ nach Zeisel 12,56 AgJ.

	Gef.	
C	59,27	59,30
H	5,43	5,28
OCH_3	41,36	

Auch hier wurden alle möglichen Kautelen in bezug auf Reinheit und Einheitlichkeit in Anwendung gebracht. Die analytischen Werte haben sich trotz der verschiedenen Reinigungen und wiederholten Darstellungen nicht geändert. Die weiteren Daten waren:

C	59,32	59,26
H	5,47	5,66
OCH_3	41,63	

	Ber. für $C_8H_8O_3(OCH_3)_3$	Gef. im Mittel
C	58,92	59,28
H	5,35	5,46
OCH_3	41,51	41,49

Das Verhalten der Substanz zeigte, daß die Lactonbindung noch vorhanden ist. Der Versuch wurde wieder ein wenig variiert. Die Verbindung wurde in Alkali gelöst und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt. In diesem Stadium gab sie an Äther nichts ab. Sie wurde kalt (Eiswasser) angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther in zwei Teile geteilt. Der eine Teil lieferte, kalt abgedunstet, das Ausgangsmaterial. Der andere Teil, mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, gab nach einigem Stehen beim Abdestillieren des überschüssigen Diazomethans auch wieder die unveränderte Substanz mit richtigem Mischschmelzpunkt.[1])

Die Deutung dieser Reaktionen gestaltet sich nunmehr wie folgt. Das Destillationsprodukt $C_{11}H_3O_3(OCH_3)_3$ liefert unter Anlagerung von H_2O oder Lauge und Abspaltung von Ameisensäure oder Formiat die Verbindung $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3$ (Gleichung I). Letztere wird weiter-

[1]) In dieser Form ist der Versuch mit dem gleich negativen Erfolge auch beim Mekonin gemacht worden.

Digitized by Google

hin zu $C_8H_3O_2(OCH_3)_3$ und Essigsäure verseift (Gleichung II).

I. $C_{11}H_3O_3(OCH_3)_3 + 2H_2O = C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3 + H.COOH$
II. $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3 + H_2O = C_8H_3O_2(OCH_3)_3 + CH_3.COOH$.

Die gemäß der Gleichung I abgespaltene Ameisensäure konnte deutlich nachgewiesen werden: Das Destillationsprodukt wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit einer 10 prozentigen Natronlauge (auf 3 g 75 ccm) bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, dann durch einen Tropftrichter die entsprechende Menge Säure hinzugefügt, durch etwa 30 Minten weiter erwärmt und schließlich 100 ccm abdestilliert, wobei gegen das Überspritzen durch einen entsprechenden Aufsatz Vorsorge getroffen war. Das Destillat zeigte saure Reaktion und wurde unter Zusatz von Ammoniak auf 100 ccm eingeengt. Die Flüssigkeit reduzierte deutlich Sublimat- und ammoniakalische Silberlösung. Der Rückstand nach dem Abdestillieren lieferte beim weiteren Aufarbeiten in sehr guter Ausbeute die Verbindung $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3$ mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt.

Auch die nach Gleichung II abgespaltene Essigsäure konnte experimentell nachgewiesen werden. 1,5 g $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3$ wurde in 30 ccm einer 10 prozentigen Natronlauge am Rückflußkühler bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, hierauf die entsprechende Menge Orthophosphorsäure hinzugefügt und etwa 20 Minuten erwärmt. Das Hinzufügen der Lauge, Erwärmen, Versetzen mit Phosphorsäure und neuerliches Erwärmen wurde noch zweimal wiederholt und schließlich im Vakuum abdestilliert. Die ganze Operation ist mit dem für die Acetylbestimmung nach Wenzel vorgeschriebenen Apparat ausgeführt worden.

Das saure Destillat wurde, mit Silberoxyd versetzt, stark eingekocht. Bei einer bestimmen Konzentration schied sich beim Erkalten nach dem Filtrieren ein Salz aus, welches die charakteristische Form des Silber-

Digitized by Google

acetates zeigte. Die Krystalle lieferten die Essigäther- und Kakodylreaktion und die Silberbestimmung des im Vakuum getrockneten Salzes ergab folgende Daten.

0,2329 g gaben 0,1499 Ag.

Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gef.
64,67	64,36

Im Rückstand nach dem Abdestillieren der Essigsäure konnte die Substanz $C_8H_3O_2(OCH_3)_3$ mit allen ihren Eigenschaften sicher nachgewiesen werden.

Beim längeren Aufbewahren des Körpers $C_{10}H_5O_3(OCH_3)_3$ ist beim Öffnen der Phiole nicht selten ein deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrgenommen worden. Der Schmelzpunkt zeigte aber keine Veränderung, und die vollkommen trockne Substanz ist unzersetzt flüchtig.

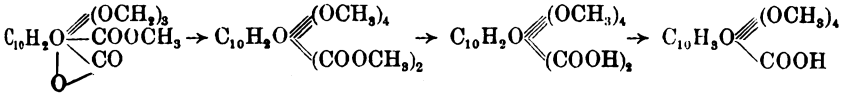
Die Zusammensetzung und das gesamte Verhalten des Stoffes $C_8H_3O_2(OCH_3)_3$ deuteten auf ein Trimethoxyphthalid und zwar müßte es das 3,4,5-Trimethoxyphthalid sein. Letzteres war schon bekannt, und der von Bargellini und Molina[1]) angegebene Schmelzp. (134—135°) stimmte mit dem von uns beobachteten (133—135°) ganz gut überein. Bei der Wichtigkeit dieses Identitätsnachweises und bei der Unmöglichkeit das Präparat von Bargellini aus Rom zu erhalten, wollten wir den Vergleich auch an der durch Oxydation zu erhaltenden 3,4,5-Trimethoxy-o-phthalsäure durchführen. Die Ausbeute an dieser Säure war sehr schlecht, und außerdem zeigte sie einen tieferen Schmelzpunkt als er in der Literatur bisher angegeben worden war. So blieb nur der Weg übrig, die Synthese des 3,4,5-Trimethoxyphthalids nach der angegebenen Methode zu wiederholen und dasselbe dann mit dem Abbauprodukt des Trimethyloisogalloflavins zu vergleichen. Über die bei dieser Wiederholung gemachten Beobachtungen soll in der nächsten Abhandlung berichtet werden. Hier sei nur konstatiert, daß der Vergleich beider Kör-

[1]) Atti R. Acad. Roma [5] 21, II, 146 (1912). Gazz. chim. ital. 42, II, 394. Zentralbl. 1912, II, 1114 und 1913, I, 23.

Digitized by Google

per durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt, sowie durch krystallographische Messung den Beweis erbrachte, daß das Abbauprodukt $C_8H_3O_2(OCH_3)_3$ in der Tat das 3,4,5-Trimethoxyphthalid darstellt.

Anschließend soll noch erwähnt werden, daß für den Abbau des Isogalloflavins auch eine andere Substanz in Aussicht genommen war, nämlich die Monocarbonsäure c, welche aus dem Tetra- oder Trimethyloisogalloflavin auf folgendem Wege bereits hergestellt worden war.[1])



Tetramethyloisogalloflavin a b c

Das Bestreben, das Diazomethan zu umgehen und den Ätherester aus dem Isogalloflavin direkt durch Alkali und Dimethylsulfat darzustellen, war nicht von Erfolg begleitet. Die Ausbeute war qualitativ und quantitativ schlecht. Als Zwischenprodukt war immer das Trimethyloisogalloflavin zu beobachteu. Der alte Weg ist also weitaus der bessere, nämlich aus Isogalloflavin mit Diazomethan Tetramethyloisogalloflavin und aus diesem mit Alkali und Dimethylsulfat den Ätherester a zu gegewinnen.

Die Ausbeute bei der Destillation der Dicarbonsäure b ist roh ganz gut, aber die Quantität vermindert sich bei der Reinigung bedeutend, weil die sirupösen Verunreinigungen schwer zu entfernen sind. Als Ausgangspunkt für weitere Studien schien infolgedessen die Säure c nicht geeignet. Sie ist aber bei dieser Gelegenheit besser charakterisiert worden.

Der Schmelzpunkt lag, wie schon früher beobachtet, bei 132—135°. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz sind folgende Werte erhalten worden.

---

[1]) Herzig, Monatsh. 31, 799 (1910).

Digitized by Google

5,09 mg gaben 10,93 CO_2 und 2,27 H_2O.
0,1290 g „ nach Zeisel 0,3963 AgJ.

Ber. für $C_{10}H_3O(OCH_3)_4COOH$		Gef.
C	58,44	58,54
H	5,19	4,99
OCH_3	40,26	40,55

Mit Diazomethan reagierte die Substanz sehr lebhaft, und beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Rückstand, der bald krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 53—55° konstant. Im Vakuum getrocknet, lieferten die Krystalle bei der Methoxylbestimmung folgende Daten.

0,1386 g gaben nach Zeisel 0,5022 AgJ.

Ber. für $C_{10}H_3O(OCH_3)_4COOCH_3$		Gef.
OCH_3	48,13	47,97

Der Ätherester ist sehr leicht zur Äthersäure c verseifbar.

II. Einwirkung von Kalilauge und Zinkstaub auf Isogalloflavin.

Die im folgenden zu behandelnde Versuchsreihe ging von der Kalischmelze aus. Schon in den Anfängen des Studiums des Galloflavins wurde in der Kalischmelze die Bildung von Gallussäure nachgewiesen. Es sollte nunmehr untersucht werden, ob das Isogalloflavin und das im Kapitel IV dieser Abhandlung abzuhandelnde Acetylderivat auch Gallussäure liefere. Das Resultat war ein negatives, aber es hat sich gezeigt, daß die Kalischmelze in diesem Falle, wie vorauszusehen war, sehr heikel ist und daß auch beim Galloflavin durch Überschmelzen ein negatives Resultat erhalten werden kann.

Der nächste Schritt bestand in der Einwirkung von wäßriger Lauge bei Gegenwart von Zinkstaub, um die Oxydation zu verhindern. Es entstehen dabei je nach den Umständen verschiedene Mengen von zwei Körpern mit der Bruttoformel $C_{12}H_{10}O_7$ und $C_{10}H_8O_5$.

Digitized by Google

Beide Verbindungen sowie Gallo- und Isogalloflavin geben mit Ferrosulfat Farbenreaktionen ähnlich wie die einfachen Pyrogallolabkömmlinge. Die Färbung mit Isogalloflavin zeigt einen violetten Stich, während die eben erwähnten Reaktionsprodukte und das Galloflavin selbst grünstichige Färbungen liefern.

A. Untersuchung der Substanz $C_{12}H_{10}O_7$.[1])

10 g Isogalloflavin wurden mit 100 g Zinkstaub innig gemischt, dann in einem Kolben mit Bunsenventil mit 200 ccm 10 prozentiger Kalilauge drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die heiße Lösung wurde schnell vom Zink in eine Mischung von 100 g Schwefelsäure und 100 g Wasser abgesaugt, wobei das Saugrohr des Trichters in die Säure eintauchte. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Körper in silberglänzenden Blättchen aus, welcher nach einigen Stunden abgesaugt wurde. Die Ausbeute an dieser Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_7$ betrug 30—40 Proz. des Ausgangsmaterials.

Die Laugen, mit Äther ausgeschüttelt, lieferten ein Produkt, welches die bereits erwähnte Verbindung $C_{10}H_8O_5$ enthielt.

Mit Rücksicht auf die geringe Haltbarkeit dieser Verbindungen und die bald eintretende Verfärbung der Lösung empfiehlt es sich, etwas Zink in die saure Lösung einzutragen und sie von Zeit zu Zeit ein wenig durchzuschütteln.

Die ausgeschiedene Substanz $C_{12}H_{10}O_7$ wurde aus Wasser bei Gegenwart einer sehr geringen Menge von Zinkstaub umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 191—194° unter starkem Schäumen. Die wäßrige Lösung verfärbt sich beim Stehen ziemlich stark. Die beim Umkrystallisieren in die Lauge gehende Substanz ist schwer wiederzugewinnen, selbst dann, wenn man in saurer Lösung unter Zusatz von Zinkstaub einengt.

[1]) Bearbeitet von Franz Schaffer.

Digitized by Google

Bei der Elementaranalyse ergab die bei 100° getrocknete Substanz folgende Werte.

I. 0,1407 g gaben 0,2754 CO_2 und 0,0447 H_2O.
II. 0,1868 g „ 0,3662 CO_2 „ 0,0655 H_2O.
III. 0,2018 g „ 0,4005 CO_2 „ 0,0675 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_7$	Gef. I	II	III
C	54,13	53,38	53,46	54,12
H	3,75	3,44	3,92	3,74

Die Analysenresultate haben keine starke Beweiskraft, weil die Substanz, obwohl sie bei 100° anscheinend konstant wird, sich doch bei dieser Temperatur deutlich verfärbt und bei einer etwas höheren Temperatur (105 bis 110°) wieder an Gewicht verliert.

1. Methyläther, $C_{12}H_6O_3(OCH_3)_4$.

Die eben beschriebene Substanz wurde in ätherischer Suspension mit Diazomethan behandelt, wobei sie unter starker Reaktion in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren des Diazomethans aus Methylalkohol umkrystallisiert, schied sich der Methyläther in sehr schönen Krystallen ab, welche den konstanten Schmelzpunkt bei 101—103° zeigten. Die Ausbeute schwankte zwischen 70 und 80 Proz. des Ausgangsmaterials. Aus den Laugen konnte immer ein Produkt mit tieferem Schmelzpunkt (80—90°) erhalten werden.

Bei der Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers erhielten wir folgende Daten.

0,2339 g gaben 0,5109 CO_2 und 0,1123 H_2O.
0,2017 g „ 0,4386 CO_2 „ 0,0981 H_2O.
0,2221 g „ nach Zeisel 0,6440 AgJ.

	Ber. für $C_{12}H_6O_3(OCH_3)_4$	Gef.	
C	59,62	59,56	59,44
H	5,58	5,40	5,43
OCH_3	38,50	38,30	

2. Verseifung zur Äthersäure $C_{10}H_6O(OCH_3)_2(COOH)_2$.

Der Tetramethyläther wurde mit der zehnfachen Menge einer 5 prozentigen methylalkoholischen Kalilauge

Digitized by Google

eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Hauptmenge schied sich sofort aus, ein geringer Anteil wurde mit Äther extrahiert. Die Ausbeute betrug 76 Proz. des Ausgangsmaterials, und der Körper zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 200 bis 203°, welcher auch konstant blieb. Eine Gasentwicklung ist erst bei ca. 250° zu bemerken.

0,1993 g gaben 0,4183 CO_2 und 0,0952 H_2O.
0,2033 g „ 0,4262 CO_2 „ 0,0861 H_2O.
0,2185 g „ nach Zeisel 0,3527 AgJ.
0,2387 g „ nach Zeisel (Weißhut) 0,3840 AgJ.

Ber. für $C_{10}H_6O(OCH_3)_3(COOH)_2$		Gef.	
C	57,14	57,24	57,18
H	4,73	5,34	4,74
OCH_3	21,08	21,33	21,30

Die Säure ist, wenn auch nicht scharf, mit Phenolphthalein als Indicator titrierbar und läßt sich glatt mit Diazomethan in den Ätherester $C_{10}H_6O(OCH_3)_2(COOCH_3)_2$ identisch mit dem oben beschriebenen Methyläther, überführen.

3. Destillation der Äthersäure $C_{10}H_6O(OCH_3)_2(COOH)_2$.

Je 2 g der Säure wurden im Vakuum bei ca. 14 mm destilliert. Es ging ein lichtgelbes Öl über, welches in der Vorlage vollkommen erstarrte. Das Destillationsprodukt konnte mit Hilfe von Benzol in zwei einheitliche Verbindungen getrennt werden. Der in Benzol sehr schwer lösliche Teil wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als unveränderte Äthersäure erkannt. Der in Benzol leichter lösliche Anteil besaß nach mehrmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 132—135°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte.

4,192 mg gaben 9,595 CO_2 und 2,14 H_2O.
0,1369 g „ nach Zeisel 0,2571 AgJ.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_7O(OCH_3)_2COOH$	Gef.
C	62,40	62,42
H	5,60	5,71
OCH_3	24,81	24,79

Diese Monocarbonsäure wurde mit Diazomethan behandelt. Die Reaktion war sehr lebhaft, und nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches nicht krystallisieren wollte. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit verdünntem Alkali und dann mit Wasser gewaschen und schließlich abdestilliert. Der Rückstand wurde aber auch dann nicht fest. Das Öl, zur Analyse bei 100° getrocknet, nahm konstant, wenn auch sehr wenig, an Gewicht ab. Es scheint demnach bei dieser Temperatur etwas flüchtig zu sein. Die Analyse ergab folgendes Resultat.

0,1896 g gaben nach Zeisel 0,5072 AgJ.

	Ber. für $C_{10}H_7O(OCH_3)_2COOCH_3$	Gef.
OCH_3	35,31	35,24

Durch Verseifung konnte dieses Öl in die Säure $C_{10}H_7O(OCH_3)_2COOH$ von richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt umgewandelt werden.

Wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, geht auch bei dieser Dicarbonsäure die Abspaltung einer Carboxylgruppe vor sich, allerdings schwieriger als bei den anderen Abkömmlingen des Isogalloflavins.

Hingegen erwies sich diese Dicarbonsäure widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub.

4. Dimethylester, $C_{10}H_6O(OH)_2(COOCH_3)_2$.

2 g der Dioxydicarbonsäure $C_{12}H_{10}O_7$ wurden mit 100 g 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure 3 Stunden gekocht, im Vakuum vom Alkohol befreit und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Der Äther, mit Natriumbicarbonat und dann mit Wasser gewaschen, hinterließ einen Rückstand, der, mit Methylalkohol angerührt, erstarrte. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz

Digitized by Google

lag bei 145—153° und wurde beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 153—156° konstant.

Die vakuumtrockne Substanz lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0,2053 g gaben nach Zeisel 0,3250 AgJ.

	Ber. für $C_{10}H_6O(OH)_2(COOCH_3)_2$	Gef.
OCH_3	21,08	20,85

5. *Diacetylodimethylester* $C_{10}H_6O(O.CO.CH_3)_2(COOCH_3)_2$.

Das nach dem Acetylieren des oben beschriebenen Dimethylesters beim Eintragen in Wasser ausgeschiedene Reaktionsprodukt erstarrte erst nach einiger Zeit. Es wurde abgesaugt, gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 71—73° konstant.

Die Substanz wurde im Vakuum getrocknet und analysiert. Die Daten waren folgende:

4,321 mg gaben 9,075 CO_2 und 1,81 H_2O.
4,203 mg „ 8,81 CO_2 „ 1,79 H_2O.
0,2130 g „ nach Zeisel 0,2610 AgJ.

Ber. für $C_{10}H_6O(O.CO.CH_3)_2(COOCH_3)_2$		Gef.	
C	57,14	57,28	57,17
H	4,76	4,69	4,77
OCH_3	16,17	16,40	

Rein negative Resultate waren noch zu verzeichnen bei der Einwirkung von Zink und Kalilauge auf die Dimethylodicarbonsäure, bei der Behandlung derselben mit Kali unter Druck bei höherer Temperatur, bei der Behandlung mit Schwefelsäure und bei der Oxydation mit Chromsäure. In allen diesen Fällen wurde die Methyläthersäure unverändert wiedergewonnen.

B. Untersuchung der Verbindung $C_{10}H_8O_5$.[1])

Die bei der Behandlung von Isogalloflavin mit Zink und Kalilauge neben $C_{12}H_{10}O_7$ entstehende Verbindung $C_{10}H_8O_5$ ist in den Laugen vom abgeschiedenen Körper

[1]) Bearbeitet von Ludmilla Parnas.

Digitized by Google

$C_{12}H_{10}O_7$ enthalten und kann denselben mit Äther entzogen werden. Die Verbindung erwies sich als sehr unbeständig und konnte im freien Zustande nicht rein erhalten werden. Die wäßrige Lösung verfärbte sich sehr stark, die sich ausscheidende Substanz ist immer grau und der im Wasser verbleibende Anteil ist nicht wiederzugewinnen. Ähnlich schwierig gestalten sich die Verhältnisse bei Anwendung anderer Lösungsmittel.

1. Methyläther, $C_{10}H_5O_2(OCH_3)_3$.

Die rohe Substanz wurde dreimal hintereinander mit Natronlauge und Dimethylsulfat mit der Vorsicht behandelt, daß zuerst Dimethylsulfat und dann Natronlauge zur Einwirkung kam. Erst beim dritten und letzten Male haben wir das normale Verfahren in Anwendung gebracht, erst Natronlauge und dann Dimethylsulfat. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit wäßrigem Alkali und dann mit Wasser gewaschen und schließlich abdestilliert.

Er hinterläßt eine schön krystallisierende Substanz, welche aus Methylalkohol in weißen Plättchen ausfällt und konstant bei 101—103° schmilzt. Vakuumtrocken lieferte sie bei der Analyse folgende Daten:

3,895 mg gaben 8,92 CO_2 und 2,03 H_2O.
0,1274 g „ nach Zeisel 0,3620 AgJ.

	Ber. für $C_{10}H_5O_2(OCH_3)_3$	Gef.
C	62,40	62,48
H	5,60	5,53
OCH_3	37,20	37,48

2. Verseifung zu $C_9H_5O(OCH_3)_2COOH$.

Nach der Verseifung mit methylalkoholischer Lauge konnte aus der angesäuerten Lösung mit Äther eine Substanz extrahiert werden, welche, aus Methylalkohol umkrystallisiert, konstant bei 185—188° schmolz.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit folgendem Resultat analysiert:

Digitized by Google

5,214 mg gaben 11,75 CO_2 und 2,49 H_2O.
5,327 mg „ 11,95 CO_2 „ 2,51 H_2O.
0,129 g „ nach Zeisel 0,2600 AgJ.
0,1150 g „ nach Zeisel 0,2284 AgJ.

Ber. für $C_9H_5O(OCH_3)_2COOH$		Gef.	
C	61,02	61,27	61,20
H	5,08	5,30	5,27
OCH_3	26,27	26,53	26,13

Die Säure ist im Vakuum unzersetzt flüchtig. Das Destillat erstarrt vollkommen und schmilzt roh bei 182—186°.

Die Säure ist, wenn auch nicht sehr scharf, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titrierbar.

Sowohl mit Diazomethan als auch mit 3 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure ist die Säure in den Ester übergeführt worden.

Die dem eben beschriebenen Ätherester und der Äthersäure entsprechende Verbindung $C_9H_5O(OH)_2COOH$ ist sehr wahrscheinlich in dem Reaktionsprodukt präformiert vorhanden und nicht erst beim Methylieren entstanden. Das Rohprodukt liefert noch andere Derivate dieser Substanz, welche auf verschiedenen Wegen erhalten werden können.

3. Monomethylester, $C_9H_5O(OH)_2COOCH_3$.

Durch Einwirkung von 3 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure auf das rohe Reaktionsprodukt resultierte eine nicht sehr haltbare, schwer zu reinigende Verbindung vom Schmelzpunkt 184—190°. Die Methoxylbestimmung zeigt immerhin, daß die gewünschte Verbindung vorlag. (Ber. OCH_3 13,96; Gef. OCH_3 15,18.)

Diacetylomonomethylester, $C_9H_5O(O.CO.CH_3)_2COOCH_3$.

Der rohe Monomethylester wurde acetyliert. Die beim Eintragen in Wasser sich ausscheidende Masse erstarrte erst nach einiger Zeit. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte die Substanz einen konstanten

Digitized by Google

Schmelzpunkt bei 109—112°, und die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers lieferte folgendes Resultat.

0,2016 g gaben 0,4321 CO_2 und 0,0816 H_2O.
0,2067 g „ nach Zeisel 0,1601 AgJ.
0,2320 g „ „ „ 0,1812 Ag.

Ber. f. $C_9H_5O(O.CO.CH_3)_2.COOCH_3$		Gef.	
C	58,82	58,46	
H	4,57	4,58	
OCH_3	10,13	10,23	10,30

Dieselbe Verbindung konnte aus dem Rohprodukt durch vorheriges Acetylieren und nachheriges Behandeln mit Diazomethan erhalten werden.

Die Darstellung dieser Derivate schien geboten angesichts des Umstandes, daß die Herstellung des Ätheresters aus dem rohen Reaktionsprodukte mit Diazomethan nicht gelingen wollte. Es entstanden immer tiefer schmelzende Fraktionen, deren Schmelzpunkte nicht auf Konstanz zu bringen waren. Es lag nahe, an ein Gemisch der Ätherester von $C_{12}H_{10}O_7$ und $C_{10}H_8O_5$ zu denken, aber ein direkter Versuch hat gezeigt, daß diese Ätherester sehr leicht durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol von einander zu trennen sind.

Nach wiederholten resultatlosen Versuchen, diese Fraktionen zu reinigen, wurden sie verseift. Das Verseifungsprodukt ergab als erste Ausscheidung aus Methylalkohol die bei 185—188° konstant siedende Äthersäure $C_9H_5O(OCH_3)_2COOH$ und zwar zu etwa 40 Proz. des Gemisches. Der Rest besaß wieder einen tieferen Schmelzpunkt und war nicht einheitlich zu erhalten. Bei neuerlicher Behandlung mit Natronlauge und Dimethylsulfat wurde wieder eine kleine Menge vom einheitlichen Ätherester $C_9H_5O(OCH_3)_2COOH$ gewonnen. Bei drei getrennten Aufarbeitungen dieser Laugenprodukte blieb dann jeweils ein Rest zurück (25—38 Proz. des Ausgangsmaterials), welcher nicht mehr weiter behandelt werden konnte, weil sich durch sekundäre Reaktionen begreiflicherweise die sirupösen schmierigen Produkte sehr stark anreichern.

Digitized by Google

Für die Anwesenheit des Ätheresters $C_{10}H_6O(OCH_3)_2(COOCH_3)_2$ in diesem Gemisch war bis jetzt kein Anzeichen nachweisbar, obwohl die entsprechende Äthersäure in Methylalkohol schwer löslich ist und daher kaum hätte übersehen werden können.

In bezug auf die Möglichkeit einer Erklärung dieser Beobachtungen sei auf die Einleitung verwiesen.

Die Einwirkung von Zinkstaub und Kalilauge auf Galloflavin geht im gleichen Sinne vor sich wie beim Isogalloflavin, nur ist die Ausbeute an den Reaktionsprodukten viel schlechter.

III. Versuche zur Überführung von $C_{12}H_{10}O_7$ in $C_{10}H_8O_5$.[1])

Von der Annahme ausgehend, daß die Verbindung $C_{12}H_{10}O_7$ zuerst entsteht und aus dieser sich der Körper $C_{10}H_8O_5$ bildet, wurde die Einwirkung derart variiert, daß je 10 g Isogalloflavin durch 3, 6 und 9 Stunden mit Zinkstaub und Kalilauge behandelt wurden unter Ermittlung der jedesmaligen Ausbeute an $C_{12}H_{10}O_7$.

10 g Isogalloflavin gaben nach 3 Stunden 4,58
„ 6 „ 4,28
„ 9 „ 3,48 einer Verbindung, welche mit Diazomethan glatt und in guter Ausbeute den Ätherester $C_{10}H_6O(OCH_3)_2(COOCH_3)_2$ lieferte.

Läßt man die Einwirkung länger andauern (24 Stunden), so ist die Substanz $C_{12}H_{10}O_7$ gar nicht entstanden, aber die Ausbeute an mit Äther extrahierbaren Produkten überhaupt ist sehr gering. In dem ätherischen Extrakt ist allerdings die Dioxymonocarbonsäure sicher nachweisbar. Da die Reaktion der Hauptsache nach nicht im gewünschten Sinne verlaufen ist, fehlt diesem Versuche, obwohl er für den ersten Blick für den Übergang von $C_{12}H_{10}O_7$ in $C_{10}H_8O_5$ zu sprechen scheint, jede Beweiskraft. Der einzig berechtigte Schluß ist der, daß von den beiden Stoffen die Substanz $C_{10}H_8O_5$ gegen

[1]) Bearbeitet von Franz Schaffer.

Digitized by Google

sekundäre Reaktionen und namentlich gegen die Autooxydationen widerstandsfähiger ist. In der Tat war das Reaktionsprodukt nach 24stündiger Dauer des Versuches schon sehr dunkel gefärbt, aber dementsprechend auch der ätherische Extrakt zum größten Teil amorph.

Ein bei weitem klareres Bild war bei der direkten Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Zinkstaub auf den Körper $C_{12}H_{10}O_7$ zu erwarten. Aber auch hier mußte daran festgehalten werden, daß das Resultat nur dann beweisend wäre, wenn es quantitativ günstig ausfallen würde. Es darf nämlich nicht übersehen werden, daß die allerreinste Verbindung $C_{12}H_{10}O_7$ bis jetzt im besten Falle nur 80 Proz. des entsprechenden Methylätheresters geliefert hat, während der Rest auf präformierte oder entstehende Nebenprodukte entfiel.

5 g reiner Substanz $C_{12}H_{10}O_7$ wurden mit 50 g Zinkstaub und 100 g 10prozentiger Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (Kolben mit Bunsenventil) und dann in der oft beschriebenen Weise in die verdünnte Schwefelsäure abgesaugt. Es wurden 4,86 g eines Produktes wiedergewonnen, welches dem Ausgangsmaterial vollkommen glich. 1 g davon, mit Diazomethan behandelt, gab in guter Ausbeute den Ester $C_{10}H_6O(OCH_3)_2(COOCH_3)_2$ mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt. Dieses Resultat ist wohl als ein wesentlich negatives zu werten.

IV. Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub.

a) Auf Isogalloflavin.[1])

Ein Gemisch von 5 g Isogalloflavin, 5 g Natriumacetat und 15 g Zinkstaub wurde im Ölbade am Rückflußkühler mit 100 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht und die noch warme Lösung in vorgelegtes kaltes Wasser abgesaugt. Beim Versetzen mit viel Wasser schied sich eine krystallinische Substanz aus, deren Aus-

[1]) Bearbeitet von Karl Trenkle und Marianne Schleiffer.

Digitized by Google

beute 5,6 g betrug. Sie ist in Essigäther löslich und wurde daraus umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Acetylproduktes ist nicht sehr scharf und charakteristisch. Die Verbindung färbt sich bei etwa 180° gelb, bei 190° braun, während erst bei 203—206° Schmelzen unter starker Zersetzung und Schwärzung eintritt.

Mit Rücksicht hierauf wurde als Kriterium der Reinheit und Einheitlichkeit die Konstanz der analytischen Werte in Betracht gezogen.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigäther wurde die Substanz bei 100° bis zur Konstanz getrocknet und dann analysiert (Analyse I). 7 g weiter umkrystallisiert, ergaben 3 g Substanz (Analyse II) und schließlich schieden sich beim weiteren Umkrystallisieren nur 1,2 g aus (Analyse III).

I. 0,2041 g gaben 0,4245 CO_2 und 0,0748 H_2O.
II. 0,1753 g „ 0,3637 CO_2 und 0,0647 H_2O.
III. 0,1658 g „ 0,3440 CO_2 und 0,0554 H_2O.

Gef.	I	II	III
C	56,71	56,61	56,59
H	4,10	3,74	4,13

Die Acetylbestimmung wurde nach der Methode von Wenzel ausgeführt. Die Konzentration der Schwefelsäure war 2 Gewichtsteile konz. H_2SO_4 zu 1 Teil H_2O, die Dauer des Erwärmens im Wasserbade betrug 2 Stunden, und die verwendete Natronlauge hatte den Titer 0,0042 g NaOH.

I. 0,1964 g erforderten 18,29 ccm NaOH.
II. 0,3104 g „ 29,56 „ „
III. 0,2808 g „ 26,63 „ „

Gef.	I	II	III
$CO.CH_3$	42,05	43,00	42,82

Die Verbindung kann man auch in zwei Stufen darstellen, wenn man statt Galloflavin das bereits früher[1])

[1]) Monatsh. 35, 82 (1914).

Digitized by Google

beschriebene Triacetyloisogalloflavin der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub unterwirft. Die so erhaltene Substanz zeigte alle Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung, Schmelz- und Mischschmelzpunkt lagen bei 203—205°, und die Analyse lieferte folgende Daten.

0,1922 g gaben 0,3989 CO_2 und 0,0629 H_2O.

	Gef.
C	56,60
H	3,66

Die Reaktion verläuft nicht immer gleichmäßig, und die Reindarstellung verursacht bisweilen große Schwierigkeiten. Die Substanz lieferte manchmal hartnäckig etwas tiefere Zahlen (bis zu 55,42 Proz. C) und mußte oft umkrystallisiert werden, bis die oben angegebenen Werte erreicht wurden. Es ist auch einmal der Fall eingetreten, daß die Reindarstellung wegen Materialmangels abgebrochen werden mußte.

Im Gegensatz zum Isogalloflavin und dem Triacetyloisogalloflavin lieferte der Triacetyloisogalloflavinmonomethylester, derselben Reaktion unterworfen, einen Körper, welcher sich als unverändertes Ausgangsmaterial erkennen ließ.

In Übereinstimmung damit erwiesen sich auch Galloflavin, Tetraacetylo- und Tetramethylogalloflavin gegen diese Reaktion vollkommen widerstandsfähig. Galloflavin wurde acetyliert, während die beiden anderen Verbindungen unverändert wiedergewonnen werden konnten.

Es reagieren also nur diejenigen Derivate, welche die freie, leicht abspaltbare Carboxylgruppe enthalten. Die Reaktionsfähigkeit des Trimethyloisogalloflavins war demgemäß als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

Die im Kapitel II beschriebene Reaktion geht auch bei dem eben beschriebenen Acetylderivat vor sich, aber mit wesentlich schlechterer Ausbeute an den beiden Produkten $C_{12}H_{10}O_7$ und $C_{10}H_8O_5$.

Digitized by Google

b) **Auf Trimethyloisogalloflavin.**[1])

Durch das Einwirkungsprodukt des Trimethyloisogalloflavins ist der Mechanismus dieser Reaktion, wenigstens die Bruttoformel anlangend, aufgeklärt worden. Der Vorgang ist sehr empfindlich, gestaltet sich verschieden je nach den Nebenumständen, wie z. B. Dauer und Art des Kochens usw. Es entstehen neben anderen farbigen gelben Verbindungen mindestens drei nahezu weiße Substanzen, deren Reindarstellung einen großen Aufwand an Material und Zeit erfordert und zum Teil bis jetzt noch nicht gelungen ist. Die entstehenden Körper sind außerdem in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und die Befreiung von den farbigen Verunreinigungen verursacht große Materialverluste. So ist es begreiflich, daß trotz der guten Gesamtausbeute von den reinen Stoffen sehr geringe Mengen vorhanden waren und bei unglücklicher Verteilung der Bestandteile die Trennung und Reindarstellung derselben bisweilen überhaupt mißlang.

Als sicher kann aber die Tatsache bezeichnet werden, daß eine in langen Nadeln krystallisierende, konstant bei 138—140° schmelzende, fast weiße Verbindung entsteht, deren Analyse folgendes Resultat ergab.

0,1676 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3702 CO_2 und 0,0688 H_2O.
0,1990 g gaben 0,4398 CO_2 und 0,0893 H_2O.
0,1410 g „ nach Zeisel 0,3118 AgJ.
3,492 mg „ nach Zeisel 7,83 AgJ.
0,1939 g verbrauchten nach Wenzel 6,00 ccm KOH (Titer 0,00509 g KOH).

Gef.	I	II
C	60,24	60,25
H	4,56	4,99
OCH_3	29,20	29,59
$CO.CH_3$	12,1	—

Die analysierten Substanzen stammten aus drei verschiedenen Darstellungen.

[1]) Bearbeitet von Karl Trenkle und Elisabeth Eyweling.

Digitized by Google

Mit den für das Ausgangsmaterial [Trimethyloisogalloflavin $C_{12}H_3O_5(OCH_3)_3$] geforderten Zahlen (C 56,25, H 3,75, OCH_3 29,6) verglichen, besitzt die Verbindung trotz der großen Verschiedenheit in den Eigenschaften und in der elementaren Zusammensetzung nahezu den gleichen Methoxylgehalt. Da eine Entmethylierung bei gleichzeitiger Spaltung sehr unwahrscheinlich war, so blieb nur die eine Möglichkeit übrig, daß die Molekulargröße deshalb nicht wesentlich verändert wird, weil die Carboxylgruppe aus- und die Acetylgruppe eintritt.

Tatsächlich ließ sich bei dieser Einwirkung auf Isogalloflavin, Triacetylo- und Trimethyloisogalloflavin in jedem Falle die Abspaltung von Kohlensäure qualitativ sehr deutlich nachweisen.

Inwieweit die analytischen Befunde beim Reaktionsprodukt des Trimethyloisogalloflavins mit dieser Annahme übereinstimmen, soll folgende Zusammenstellung zeigen.

	Ber. f. $C_{11}H_2O_3(OCH_3)_3CO.CH_3$	Gef. im Mittel
C	60,38	60,24
H	4,40	4,77
OCH_3	29,24	29,39
$CO.CH_3$	13,20	12,10

Die aus Iso- oder Triacetyloisogalloflavin entstehende Verbindung müßte danach die Zusammensetzung $C_{11}H_2O_6(CO.CH_3)_4$ besitzen. Die oben mitgeteilten analytischen Daten stimmen damit überein.

	Ber. f. $C_{11}H_2O_6(CO.CH_3)_4$	Gef. im Mittel
C	56,70	56,62
H	3,48	3,90
$CO.CH_3$	42,79	42,62

Daß unter diesen Umständen nur die Derivate mit freier Carboxylgruppe reagieren können, ist evident. Ebenso klar ist es, daß das aus dem Triacetylogalloflavin auf diesem Wege dargestellte Acetylderivat sich gegen Diazomethan vollkommen widerstandsfähig erweisen muß. Direkte Versuche erwiesen, daß dies der Fall ist.

Eine Verseifung dieses letzteren Acetylderivates schien in alkalischer Lösung von vornherein ausgeschlossen,

Digitized by Google

aber auch mit verdünnten Mineralsäuren in alkoholischer oder essigsaurer Lösung konnte kein brauchbares Resultat erzielt werden. Eine Verseifung war immer deutlich sichtbar, aber die entstehende acetylfreie Verbindung war anscheinend sehr leicht kondensier- oder polymerisierbar, so daß ein amorpher, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Stoff entstand.

V. Isogalloflavinmethylester.[1])

Aus verschiedenen naheliegenden Gründen schien es angezeigt, die Natur des Isogalloflavins selbst als Carbonsäure festzulegen.

Mit einer hundertfachen Menge einer 3prozentigen methylalkoholischen Salzsäure 2—3 Stunden gekocht, geht das Isogalloflavin in Lösung. Nach dem Abdestillieren eines Teiles des Methylalkohols schied sich eine krystallinische Verbindung aus, deren Methoxylgehalt dem des Isogalloflavinmethylesters sehr nahe kam.

0,2000 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0,1495 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_2O_3(OH)_2COOCH_3$	Gef.
OCH_3	10,62	9,87

Dreimal aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz die Substanz unter vorangehender Schwärzung konstant bei 300—305°, und die neuerdings ausgeführte Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat.

0.1504 g gaben nach Zeisel 0,1150 AgJ.

	Gef.
OCH_3	10,10

Die Ausbeute an reiner Substanz ist als sehr gut zu bezeichnen. Das aus der Verbindung erhaltene Acetylderivat erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit der Substanz, welche seinerzeit durch Acetylieren und nachheriges Methylieren des Isogalloflavins gewonnen worden war.[2]) Damit ist dieser Körper als Isogalloflavinmethylester charakterisiert.

[1]) Bearbeitet von Elisabeth Eyweling.

[2]) Monatsh. **35**, 82 (1914).

Digitized by Google

Eine glatte Verseifung mit einem alkalischen Agens schien wegen der Empfindlichkeit des Isogalloflavins ausgeschlossen. Bei der Verseifung mit alkoholischer Schwefelsäure ließ sich der Abbau des ganzen Moleküls erhoffen. Diese Hoffnung ging nicht in Erfüllung. Es sind unter diesen Umständen nur die Acetoxylgruppen verseift worden. Das Verseifungsprodukt war methoxylhaltig, schmolz bei 305° und lieferte mit Diazomethan Tetramethyloisogalloflavin.

Gegenüber der leichten Esterifizierbarkeit des Isogalloflavins sei hervorgehoben, daß die einschlägigen Versuche beim Galloflavin ein rein negatives Resultat zeitigten. Sowohl mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure als auch bei Anwendung einer mit Salzsäure gesättigten Lösung ließ sich keine Einwirkung feststellen. Das Reaktionsprodukt hatte den Habitus des nicht veränderten Galloflavins, und die Methoxylbestimmung war in beiden Fällen rein negativ.

Ich entledige mich einer angenehmen Pflicht, wenn ich der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik* für die wiederholte Überlassung von Galloflavin meinen besten Dank abstatte.

Ebenso drängt es mich, den Herren Prof. Pregl und Dr. Lieb für die Ausführung von Mikroanalysen herzlichen Dank auszusprechen. Diese Arbeit wäre, so wie sie jetzt vorliegt, ohne die Mikromethode kaum ausführbar, mir persönlich aber ohne die liebenswürdige Unterstützung der beiden genannten Herren ganz unmöglich gewesen.

Digitized by Google

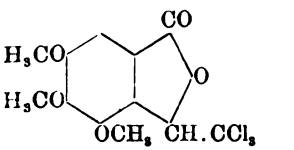
Über einige Phthalidderivate;

von *J. Herzig.*

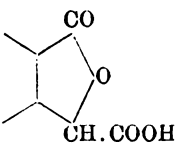
I. Über das 3,4,5-Trimethoxyphthalid und seine Derivate.[1])

Bei Gelegenheit der Wiederholung der Darstellung dieser Verbindung nach Bargellini und Molina[2]) wollte die Gewinnung des krystallinischen Kondensationsproduktes I des Gallussäuretrimethylomethylesters mit Chloralhydrat nicht gelingen. Hingegen wurde bei der alkalischen Verseifung des rohen noch harzigen Kondensationsproduktes bei Gegenwart von Methylalkohol in geringer Menge ein schön krystallisierender Körper erhalten, der sich als Methylester III des Verseifungsproduktes II erwies. Aus den Laugen von dieser Verbindung konnte mit Hilfe von Diazomethan eine weitere Menge dieses Esters gewonnen werden, so daß die Ausbeute als nicht gerade schlecht bezeichnet werden kann. Aus 16 g Trimethylogallussäuremethylester 12,4 g des Esters III.

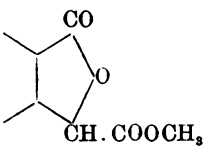
I



II



III



Der Schmelzpunkt der Krystalle lag konstant bei 119—121°; dieselben sind aus Methylalkohol sehr leicht in meßbarer Form zu erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

0,1958 g gaben 0,3985 CO_2 und 0,0887 H_2O.
0,1970 g „ 0,3998 CO_2 „ 0,0928 H_2O.
0,1296 g „ nach Zeisel 0,4324 AgJ.

[1]) Bearbeitet von Hedwig Brunner.

[2]) Atti R. Acad. Roma [5] 21, II, 146 (1912). Gazz. chim. ital. 42. II, 394. Zentralbl. 1912, II, 114 und 1913, I, 23.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_2O_2(OCH_3)_3COOCH_3$	Gef.	
C	55,32	55,50	55,35
H	4,96	5,06	5,26
OCH_3	43,97	44,04	

Herr Dr. Marchet hatte die Güte, die Krystalle im mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Wien zu untersuchen und teilt hierüber folgendes mit:

„Die Krystalle gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Sie bilden gedrungene Säulen, die vorherrschend durch die Flächen *m* 110 und *n* 111 begrenzt sind. Die Flächen *r* 111, *s* 011 und *c* 001 sind nur untergeordnet entwickelt und fehlen häufig ganz oder wenigstens teilweise. Das Parameterverhältnis wurde aus den mit *x* versehenen Winkeln berechnet. Die übrigen Winkel wurden sowohl gemessen als auch zu Kontrollzwecken aus dem Achsenverhältnis berechnet. Die Abweichungen zwischen den beiden Werten werden durch die infolge von Vicinalflächen mangelhaften Reflexe verursacht.

$a:b:c = 1{,}1366:1:0{,}6983$; $\beta = 122^0\,33'$.

Flächen	Winkel beobachtet	Mittlere Fehlergrenze	Anzahl der gemessenen Kanten	Winkel berechnet
$m:m = 110:1\bar{1}0$	$87^0\,39'\,x$	$\pm 26'$	21	—
$m:n = \bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1$	$69^0\,38'\,x$	$\pm 6'$	19	—
$m:n = 110:\bar{1}11$	$70^0\,2'\,x$	$\pm 16'$	20	—
$m:n' = 110:\bar{1}\bar{1}1$	$117^0\,3'$	$\pm 30'$	16	$116^0\,39'$
$m:r = 110:111$	$36^0\,39'$	$\pm 33'$	14	$36^0\,38'$
$r:n' = 111:\bar{1}\bar{1}1$	$80^0\,24'$	$\pm 31'$	7	$80^0\,1'$
$c:r = 001:111$	$30^0\,50'$	$\pm 30'$	2	$30^0\,30{,}5'$
$c:n = 001:\bar{1}11$	$49^0\,34'$	$\pm 31'$	2	$49^0\,30{,}5'$
$r:n = 111:\bar{1}11$	$52^0\,15'$	$\pm 9'$	3	$52^0\,30{,}5'$
$s:r = 011:\bar{1}11$	$20^0\,28'$	$\pm 13'$	3	$20^0\,38{,}5'$
$s:n = 011:\bar{1}11$	$31^0\,47'$	$\pm 16'$	3	$31^0\,52'$
$c:s = 001:011$	$30^0\,15'$	—	1	$30^0\,29'$

Dieser Ester ist mittels methylalkoholischer Kalilauge derart verseift worden, daß vor dem Ansäuern der Alkohol vollkommen abgedunstet worden war. Nach dem Ansäuern gab die Lösung an Äther eine Substanz ab, welche aus Wasser umkrystallisiert den konstanten

Digitized by Google

Schmelzpunkt 146—149° besaß und die Säure II darstellt (Bargellini und Molina 142—143°).

Die Substanz reagiert sehr lebhaft mit Diazomethan und liefert den Ester III.

Im Vakuum erhitzt, zeigte die Säure bei etwa 160° (Außentemperatur) Schmelzen; bei etwa 170° beginnendes Schäumen und bei ungefähr 250—270° (2 mm Druck) ging eine Flüssigkeit über, welche sofort erstarrte. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 133—135° (Bargellini und Molina für das 3,4,5-Trimethoxyphthalid 134—135°).

Die Methoxylbestimmung ergab nach vorherigem Umkrystallisieren den geforderten Gehalt.

0,1430 g bei 100° getr. Substanz gaben nach Zeisel 0,4513 AgJ.

	Ber. für $C_8H_3O_2(OCH_3)_3$	Gef.
OCH_3 ,	41,52	41,66

Diese Verbindung konnte sowohl aus Methylalkohol als auch aus Petroläther in meßbarer Form erhalten werden. Herr Dr. Marchet, dem wir wieder die Untersuchung der Krystalle verdanken, teilt uns folgendes mit:

„Die Krystalle bilden mehr oder minder nach der *c*-Achse gestreckte monokline Säulen, an denen vorherrschend *m* {110} und *c* {001} entwickelt sind. Das Querprisma *r* {101} und ein Längsprisma *n* {012} sind auch häufig zu beobachten. Manchmal sind nicht alle vier *n*-Flächen ausgebildet, doch erfolgt das Ausbleiben der Flächen so regellos, daß man nicht auf eine niedrigere Symmetriestufe des monoklinen Krystallsystems schließen kann. Ziemlich häufig findet man auch die Querfläche *a* {100} an den Krystallen als schmale Abstumpfung der stumpferen Kanten zwischen den Flächen *m* {110}.

In der folgenden Tabelle sind angeführt: Die arithmetischen Mittel der geometrischen Messungen, die mittlere Fehlergrenze dieser Messungen (arithmetisches Mittel der Abweichungen zwischen Beobachtungsmittel und Einzelbeobachtungen), die Anzahl der gemessenen Kanten und schließlich die Winkel, welche die Berechnung aus dem Parameterverhältnis ergibt. Das Parameterverhältnis wurde aus den mit *x* bezeichneten Zahlen berechnet.

Digitized by Google

$s = 91°58'$, $a:b:c = 0{,}9548:1:0{,}9640$.

Flächen	Winkel beobachtet	Mittlere Fehlergrenze	Anzahl der gemessenen Kanten	Winkel berechnet
$a:c = 100:001$	$88°\,2'\,x$	$\pm\ 9'$	8	—
$a:m = 100:110$	$43°\,35^1/_2'\,x$	$\pm\ 5^1/_2'$	39	—
$c:r = 001:101$	$44°\,18'$	$\pm\ 15'$	7	$44°\,17'\,x$
$a:r = 100:101$	$43°\,46'$	$\pm\ 15'$	8	$43°\,45'$
$m:c = 110:001$	$88°\,28'$	$\pm\ 5'$	20	$88°\,34^1/_2'$
$n:c = 012:001$	$25°\,44'$	$\pm\ 7'$	20	$25°\,43^1/_4'$
$a:n = 100:012$	—	—	—	$88°\,13^3/_4'$

Die optischen Eigenschaften der Krystalle deuten ebenfalls auf das monokline Krystallsystem. Ebene der optischen Achsen 11 {010}; 2 V klein. Optischer Charakter negativ. Die spitze Mittellinie steht ungefähr senkrecht auf r {101}. Die Dispersion der Achsen ist $\varrho > r$. Die Flächen a, r und c löschen bei gekreuzten Nirols gerade aus. Die Auslöschungsschiefe auf den Flächen beträgt etwa 35°."

Die Krystalle aus den beiden Lösungsmitteln erwiesen sich als identisch. Auch das beim Abbau des Dimethyloisogalloflavins erhaltene Produkt ist in meßbaren Krystallen erhalten worden, welche als identisch mit den Krystallen des 3,4,5-Trimethoxyphthalids befunden wurden.

Der Mischschmelzpunkt beider Verbindungen ergab keine Depression.

Mit Rücksicht auf die einschlägigen Beobachtungen beim Isogalloflavin war es wichtig, das Verhalten der Säure II gegen die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub zu ermitteln. Der Versuch ergab, daß die Säure glatt und quantitativ Kohlensäure abspaltet und das 3,4,5-Trimethoxyphthalid liefert. Auch ohne Zinkstaub, mit Anhydrid und Natriumacetat allein, geht dieselbe Reaktion vor sich. Essigsäureanhydrid allein erwies sich aber als unwirksam. Die Säure wurde unverändert wiedergewonnen.

Es erübrigt nur noch die Frage nach den Eigenschaften der 3,4,5-Trimethoxy-o-phthalsäure.

Digitized by Google

Aus der vorangehenden Arbeit über Galloflavin sind die Gründe zu ersehen, die es als notwendig erscheinen ließen, diese Säure neuerdings zu untersuchen.

Auch bei der Oxydation des synthetisch hergestellten 3,4,5-Trimethoxyphthalids wurde eine Säure gewonnen, welche tiefer schmolz, als in der Literatur für die 3,4,5-Trimethoxy-o-phthalsäure angegeben war.

Der Schmelzpunkt unserer Säure lag konstant bei 145—148° unter starkem Schäumen. Windaus[1]) gibt 175—176°, Bargellini und Molina[2]) geben 174° an, während K. Feist[3]) einen noch höheren Schmelzpunkt beobachtet hatte.

Der von uns beobachtete Schmelzpunkt liegt ganz in der Nähe des Schmelzpunktes des entsprechenden Anhydrids, aber gegen das Vorhandensein des letzteren sprach das starke Schäumen beim Schmelzen und die Depression des Schmelzpunktes beim Mischen dieser Verbindung mit dem Anhydrid.

Außerdem reagierte der Körper sehr lebhaft mit Diazomethan und lieferte einen Ester, welcher konstant bei 62—65° schmolz.

0,1070 g Vak. getr. Substanz gaben nach Zeisel 0,4444 AgJ.

	Ber. für $C_6H(OCH_3)_3(COOCH_3)_2$	Gef.
OCH_3	54,57	54,78

Aus dem Ester durch Verseifung wiedergewonnen, zeigte die Verbindung wieder den Schmelzpunkt bei 145—148° unter starkem Schäumen.

Mit Rücksicht auf die Bemerkung von Windaus „rasch *erhitzt*“ wurde in *einer* Minute eine Steigerung von 25° erzielt und doch lag der Schmelzpunkt nur bei 150—153°.

Bargellini und Molina haben den Schmelzpunkt in einem auf 160° vorgewärmten Apparat bestimmt.

[1]) Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wissensch. 1910 1—7; Zentralbl. 1911, I, 1637.

[2]) a. a. O.

[3]) Arch. der Pharm. 245, 67; Zentralbl. 1908, I, 527.

Digitized by Google

Wir haben den Apparat derart auf 160° vorgewärmt, daß zuletzt auf je *eine* Minute 6° Steigerung vorhanden war. Bei 160° ist das Thermometer samt Substanz in den Apparat gekommen, ohne daß das Erhitzen sistiert worden wäre. Der Schmelzpunkt wurde dann bei 140 bis 145° beobachtet.

Prof. Windaus war so liebenswürdig, etwas Anhydrid der aus Colchicin erhaltenen Säure zu senden. Der Schmelzpunkt der Säure aus diesem Anhydrid lag wieder bei 146—149°.

Einige meßbare Krystalle unserer Säure wurden Herrn Prof. Windaus zugesendet. Er schreibt hierüber folgendes: „Ich habe nur wenige Versuche gemacht, bin aber zur Überzeugung gekommen, daß es Spuren von Verunreinigungen sind (vielleicht Alkali des Glases), die die Anhydridbildung beeinflussen. Ich habe jetzt Ihr Material dreimal aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, der Schmelzpunkt lag dann bei raschem Erhitzen bei 171°; zu häufigerem Umkrystallisieren reichte das Material nicht; ein schwaches Sintern trat schon einige Grade tiefer ein. Ich habe nochmals meine alten Notizen angesehen, da findet sich folgendes. Die aus dem reinsten Anhydrid durch Kochen mit Wasser und Eindampfen im Vakuum erhaltene Substanz schmilzt bei 154—159°. Der Schmelzpunkt ist sehr abhängig von der Raschheit des Erhitzens, die derbsten Krystalle herausgesucht und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, schmelzen bei raschem Erhitzen bei 170—172°. Durch häufiges Umkrystallisieren der Säure aus Äther-Petroläther wird schließlich der Schmelzpunkt auf 176—177° gebracht; rasches Erhitzen nötig, da sonst Anhydridbildung bei tieferer Temperatur eintritt."

Bei der Häufigkeit des Vorkommens des Pyrogallolrestes in der Natur ist diese Säure außer beim Colchicin auch schon bei anderen Pflanzenstoffen gefunden worden und die Fälle könnten sich in Zukunft häufen. Mit Rücksicht hierauf hielten wir es für geboten, auf die

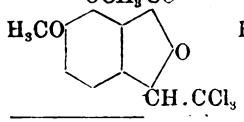
Digitized by Google

Verhältnisse näher einzugehen und aufmerksam zu machen, daß die Bestimmung des Schmelzpunktes dieser Substanz mehr als heikel ist. Zur Identifizierung stehen uns aber ganz andere verläßliche Mittel zur Verfügung, wie z. B. die krystallographische Untersuchung der freien Säure sowie der Schmelzpunkt des Methylesters und des Anhydrids

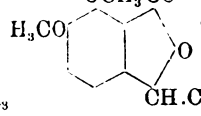
II. Über das 5,6-Dimethoxyphthalid und seine Derivate.[1])

Das Verhalten des Isogalloflavins und der 3,4,5-Trimethoxyphthalidcarbonsäure gegen die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub ließ es als wünschenswert erscheinen, auch die Dimethoxyphthalidcarbonsäure in dieser Richtung zu untersuchen. Außerdem sind über letztere Verbindung in der Literatur Angaben vorhanden, welche sehr unwahrscheinlich waren und jedenfalls eine Überprüfung erforderlich erscheinen ließen. Fritsch[2]) erhielt durch Kondensation des 2,3-Dimethoxybenzoesäuremethylesters mit Chloralhydrat das 5,6-Dimethoxytrichlormethylphthalid (I), dieses lieferte bei der Verseifung nicht die Phthalidcarbonsäure (II), sondern die 2-Carboxyl-3,4-dimethoxymandelsäure III[3]), deren Bariumsalz sich aber nach Fritsch von der Säure II ableiten sollte. Die Säure zeigt nach Fritsch keinen Schmelzpunkt, beim Erhitzen tritt unter starker Verkohlung Zersetzung ein. Sie liefert, über kleiner Flamme erhitzt, unter gleichzeitiger Verkohlung ein Sublimat, welches Fritsch als Mekonin erkennen konnte.

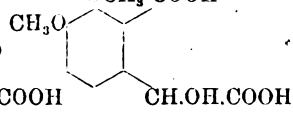
I



II



III



[1]) Bearbeitet von Marianne Schleiffer.

[2]) Diese Annalen **301**, 352 (1898).

[3]) Bezeichnung nach Fritsch. Richter, Tabellen, α-Oxy-α[3,4-Dimethoxylphenyl]essigsäure-2-Carbonsäure. Beilstein, Ergänzungsband II, 5,6-Dimethoxy-2-äthylolsäure-Benzoesäure (1).

Digitized by Google

Bei Wiederholung der Versuche von Fritsch wurde der 2,3-Dimethoxybenzoesäuremethylester aus der Guajacolcarbonsäure von F. v. Heyden Nachfolger durch direktes Methylieren mittels Dimethylsulfat und Natronlauge und nicht auf dem von Fritsch angegebenen Umwege dargestellt. Der Ester zeigte alle von dem genannten Autor konstatierten Eigenschaften und auch der Schmelzpunkt wurde bei 46—48° beobachtet (Fritsch 47°).

Sehr glatt und quantitativ entsteht der Ester aus der Säure mittels Diazomethan.

Bei der Kondensation mit Chloralhydrat bei Gegenwart von Schwefelsäure schied sich immer aus der konzentrierten Schwefelsäure ein Produkt aus, welches abgesaugt und mit Schwefelsäure nachgewaschen werden konnte. Es hat sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes aus der offenen Capillare vollkommen verflüchtigt; in der beiderseits zugeschmolzenen Capillare waren Schmelzpunkte zu beobachten, aber ziemlich schwankend und nicht scharf. Beim Verdampfen war ein deutlicher Geruch nach Chloral wahrnehmbar. Dieses Produkt ist nicht weiter untersucht worden, aber es dürften wohl polymere Chlorale vorliegen. Bei der analogen Kondensation des Trimethylogallussäuremethylesters ist dieses Produkt merkwürdigerweise nie beobachtet worden.

Die schwefelsaure Lösung, auf Eis gegossen, lieferte, wie von Fritsch beschrieben, ein harziges Produkt, welches aus Methylalkohol umkrystallisiert eine konstant bei 105—107° schmelzende Verbindung ausfallen ließ, die sich als Produkt I erwies. Fritsch fand den Schmelzpunkt bei 104°.

4,620 mg vakuumtrockene Substanz gaben 6,35 AgCl.
4,253 mg gaben 5,845 AgCl.
0,1683 g „ nach Zeisel 0,2575 AgJ.

	Ber. für $C_9H_3O_2Cl_3(OCH_3)_3$	Gef.
Cl	34,18	34,00 34,00
OCH_3	19,90	20,19

Digitized by Google

Die Ausbeute an dem Kondensationsprodukt war 38—45 Proz. der theoretisch geforderten.

Die Verseifung dieser Substanz zur Säure II geht sehr schlecht vor sich. Relativ am besten ist die Ausbeute beim Kochen in alkalischer Lösung durch 4 bis 5 Stunden und nachherigem Ansäuern und Ausschütteln mit Äther. Im besten Falle betrug die Ausbeute 22 Proz. der berechneten. Übrigens verläuft auch die Herstellung der 3,4,5-Trimethoxyphthalidcarbonsäure nicht gut.

Die Säure II läßt sich aus Wasser oder Benzol umkrystallisieren und zeigt einen konstanten Schmelzpunkt von 151—154°.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Daten:

4,335 mg gaben 8,835 CO_2 und 1,60 H_2O.
4,059 mg „ 8,285 CO_2 und 1,53 H_2O.
3,843 mg „ 7,46 AgJ nach Zeisel.
0,1058 g „ nach Zeisel 0,2093 AgJ.

Ber. für $C_9H_4O_4(OCH_3)_2$		Gef.	
C	55,46	55,58	55,67
H	4,20	4,12	4,22
OCH_3	26,05	25,64	26,00

Diese Säure schmilzt ohne jedes Schäumen und ohne jede Zersetzung, die Schmelze ist farblos. Erst bei höherer Temperatur kann eine Gasentwicklung beobachtet werden. Im Vakuum erhitzt, destilliert eine Substanz über, welche vollkommen krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind aus Wasser oder Methylalkohol umkrystallisierbar, zeigen den konstanten Schmelzpunkt von 99—101°, und der Mischschmelzpunkt mit Mekonin liefert keine Depression. Die Ausbeute ist quantitativ, und die Kohlensäureabspaltung geht ohne jede Spur von Verkohlung vor sich.

Von einer Substanz mit den Eigenschaften, wie sie Fritsch als Säure III beschreibt, haben wir keine Anzeichen erhalten, obwohl die Kondensation dreimal gemacht und getrennt aufgearbeitet wurde.

Digitized by Google

Prof. Gadamer hat im Nachlaß von Fritsch weder die Säure III noch ein Salz derselben gefunden. Es läßt sich nur vermuten, daß bei der Bestimmung des Schmelzpunktes und bei der Herstellung des Mekonins aus Versehen nicht die freie Säure, sondern ein Salz verwendet worden war. Damit wären die bei der Elementaranalyse erhaltenen Werte allerdings nicht aufgeklärt, aber es kann vielleicht überhaupt eine mit anorganischen Verbindungen verunreinigte Säure vorgelegen haben.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub auf die Säure II kann aus Materialmangel vorläufig nicht genügend genau studiert werden Wir haben bis jetzt für diese letzten Versuche nur ungefähr 1 g zur Verfügung gehabt und müssen eine bessere Zeit abwarten zur Beschaffung dieses Körpers. Als sicher ist aber zu bezeichnen, daß die Säure II durch die genannte Reaktion verändert wird, daß aber diese Veränderung nicht allein in einer Abspaltung von Kohlensäure besteht, wie bei der 3,4,5-Trimethoxyphthalidcarbonsäure. Es entsteht nämlich dabei nicht Mekonin, sondern eine von letzterem und von der Säure II selbst verschiedene schön krystallisierende Substanz, die noch der Aufklärung harrt.

Digitized by Google

Aldolkondensation und Harzbildung bei Einwirkung von verdünnten Alkalien auf Acetaldehyd;

von *Harald Hammarsten.*

[Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm.]

(Eingelaufen am 27. März 1920.)

Die Aldolkondensation der Aldehyde ist eine lange bekannte Reaktion. Zuerst bei Acetaldehyd von Wurtz 1872 entdeckt[1]), wurde sie dann während mehrerer Jahre von ihm selbst[1]) und anderen Verfassern, z. B. Lieben[2]), Nef[3]), Rosinger[4]), Neustätter[5]), Mc Leod[6]) und anderen weiter untersucht und zwar teils an Acetaldehyd, teils auch an einer großen Zahl von anderen Aldehyden.

Die Aldolkondensation spielt eine in vielen Beziehungen wesentliche biochemische Rolle, besonders im Pflanzenreich. In erster Linie ist zu nennen der Aufbau der Kohlenhydrate aus Formaldehyd. Diese durch E. Fischer und O. Loew bekannt gewordene Reaktion ist von Euler[7]) näher studiert worden, wobei Glykolaldehyd als Zwischenprodukt gefunden wurde.

Die Aldolkondensation an Acetaldehyd ist indessen nicht weniger wichtig. Nur einige der Hauptreaktionen seien hier einleitungsweise erwähnt:[8])

[1]) Wurtz, Compt. rend. **74**, 1361 (1872); **76**, 1165 (1873); **83**, 255 (1876); **92**, 1438 (1881); **97**, 1169 (1883).

[2]) Lieben, Monatsh. **22**, 289 (1901).

[3]) Nef, diese Annalen **318**, 160 (1901).

[4]) Rosinger, Monatsh. **22**, 545 (1901).

[5]) Neustätter, Monatsh. **27**, 879 (1906); diese Annalen **351**, 294 (1907).

[6]) Mc Leod, Am. chem. Journ. **37**, 20 (1907).

[7]) Euler, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2551 (1905).

[8]) S. auch Euler, Pflanzenchemie, 1. Aufl. 1909, II. Band, S. 212, 219, 225.

Digitized by Google

1. Durch die Reaktionsfolge Acetaldehyd-Aldol-Crotonaldehyd gelangt man vermittelst einer weiteren Aldolkondensation zum Aldehyd der Sorbinsäure, der durch Reduktion in Capronsäure übergeht. Anderseits hat man die Möglichkeit, durch Aldolkondensation von 3 Mol. Sorbinaldehyd zu den Fettsäuren mit 18 C-Atomen zu gelangen.

2. Bei Mischungen von aromatischen und aliphatischen Aldehyden führt Aldolkondensation z. B. zu Zimtaldehyd, aus dem später Derivate, wie Coniferylalkohol oder Styrol entstehen können.

3. Aceton und Acetaldehyd geben durch Aldolkondensation und Wasserabspaltung β-Methylcrotonaldehyd der durch gelinde Reduktion Geraniol gibt usw.

Der Verlauf der Aldolkondensation an Acetaldehyd ist bis jetzt nicht studiert worden, und besonders hat man keinen Anhaltspunkt dafür, in welcher Beziehung die Aldolkondensation, die Cannizzarosche Reaktion und die Harzbildung zu einander stehen.

Nachdem in meiner vorhergehenden Arbeit[1]) die Cannizzarosche Reaktion bei Acetaldehyd behandelt worden war, teile ich in vorliegender Untersuchung die Messungen über die beiden anderen Reaktionen mit. An dieselbe schließen sich einige Versuche mit Aceton an.

Als Ausgangsmaterial sind angewandt worden: teils Acetaldehyd, teils sein erstes Aldol, Acetaldol, $CH_3CHOH.CH_2CHO$; für die Acetonversuche reines Aceton und sein erstes Ketol, Dimethylacetonylcarbinol, $(CH_3)_2C(OH)CH_2.COCH_3$.

In den meisten von mir untersuchten Fällen hat es sich gezeigt, daß die Kondensation weiter als zum Acetaldol führt. Die Trennung der einzelnen Kondensationsprodukte bietet indessen große Schwierigkeiten, weshalb ich mich darauf beschränkt habe, ihre Totalmenge zu bestimmen. — Schließlich werden unten einige eingehen-

[1]) Diese Annalen **420**, 262 (1920).

Digitized by Google

dere Analysen der Aldehydharze angefügt, die dazu beitragen können, die Zusammensetzung dieser Substanzen aufzuklären. Diese letzteren Versuche sind jedoch nur als orientierende zu betrachten.

Versuchsmethodik.

Das Ziel meiner Versuchsmethodik war eine möglichst vollständige Trennung und quantitative Bestimmung von Ausgangsmaterial und Kondensationsprodukten in der Reaktionsmischung.

Was zunächst Acetaldehyd betrifft, schien seine Abscheidung zuerst ziemlich einfach zu sein, da die Siedepunktsdifferenz zwischen Aldehyd und Aldol sehr groß ist. Es hat sich indessen gezeigt, daß auch bei so kleinen Hydroxylionenkonzentrationen wie $P_H = 9{,}3$[1]), und natürlich auch bei stärkerer Alkalinität, die Gleichgewichtslage zwischen Acetaldehyd und den Aldolen so weit zugunsten der letzteren verschoben ist, daß höchstens einige Zehntel Proz. Acetaldehyd in der Reaktionsmischung übrig sind. Da die Reaktion außerdem in verdünnter Wasserlösung vor sich geht, wird der Aldehyd bei den Destillationsversuchen erst sehr nahe 100° übergehen, und schon bei dieser Temperatur beginnen die Aldole unter schwacher Zersetzung sich ein wenig zu verflüchtigen, wodurch die Aldehydwerte zu hoch ausfallen. Mehrere Versuche mit bekannten Mischungen von $^n/_2$-Acetaldehyd und $^n/_4$-Acetaldol haben indessen gezeigt, daß fast aller Aldehyd übergegangen ist, wenn man die Destillation fortsetzt, bis das Thermometer 98° zeigt, woselbst die Temperatur auch konstant ist, während gleichzeitig nur sehr wenig Aldol zersetzt wird. Die zurückgebliebene Lösung siedet dann bei konstant 98° bis zur Trockne. Nur ein paar Versuche mögen angeführt werden, da sie die Größe der Versuchsfehler zeigen.

[1]) Über diese Bezeichnungsweise siehe z. B. Sörensen, Bioch. Zeitschr. 21 (1909).

Digitized by Google

1. 25 ccm $^n/_4$-Acetaldol + 25 ccm $^n/_2$-Acetaldehyd wurden bis 98° destilliert. Das Destillat wurde bis auf 150 ccm verdünnt. 25 ccm hiervon + 35 ccm 0,2015 n $KHSO_3$ verbrauchten bei Zurücktitrierung nach Rippers Methode 27.80 ccm 0,1002 n Jodlösung, woraus berechnet wird, daß im ganzen Destillate 12,8 mgMol Aldehyd sich befinden. Theoretischer Wert 12,5 mgMol Fehler also 2,5 Proz.

2. 25 ccm $^n/_4$-Acetaldol + 10 ccm $^n/_{200}$-Acetaldehyd wurden bis 98° destilliert. Das Destillat wurde mit 20 ccm 0,2015 $KHSO_3$ versetzt. Bei Zurücktitrierung wurden 58,93 ccm 0,1002 n Jod verbraucht, woraus sich 0,0625 mgMol Acetaldehyd berechnen, während das Resultat 0,0500 mgMol gewesen sein würde. Fehler also 25 Proz., was ja bei solchen Konzentrationen schon durch 0,2 ccm $^n/_{10}$-Jod bewirkt wird.

Um die hohe Destillationstemperatur bei gewöhnlichem Druck, welche die Zersetzung der Aldole sehr verstärkt, zu vermeiden, sind Versuche bei 20—30° mit stark vermindertem Drucke unter Durchleitung eines kräftigen Luftstroms durch die Reaktionsmischung gemacht worden. Die dabei mitgerissenen Aldehyddämpfe absorbiert man mit einem geeigneten Lösungsmittel, am besten durch alkalische Jodlösung. Eine solche Methode hat Folin[1]) angewandt, um Aceton und Acetessigsäure im Harn zu trennen, und sie wird für die vorhandenen Versuchsbedingungen folgendermaßen modifiziert:

Apparatur: 1. Eine gewöhnliche Waschflasche mit starker, alkalischer Jodlösung, 2. ein Glashahn, 3. ein wenigstens 3 dm hoher, enger Glaszylinder für die Versuchsflüssigkeit, mit Kautschukpfropfen versehen, mit einem bis auf den Boden gehenden, fein ausgezogenen Zuflußrohr und einem kurzen Ablaufrohr. Dieser Zylinder wird in einen größeren gestellt, der warmes Wasser

[1]) Folin, Journ. of biolog. chem., Vol. III, S. 177 (1907).

Digitized by Google

von 25—30° enthält. 4—5. Zwei Waschflaschen mit möglichst großem Absorptionsvermögen; am besten sind solche mit 4—5 Kugeln an dem Zuflußrohr, die bis auf 1 Millimeter an die Wände der Flaschen heranreichen. Natürlicherweise müssen die Flaschen genügende Höhe haben, so daß nichts von der Flüssigkeit überspritzen kann. 6. Manometer. 7. Wasserstrahlpumpe. Der unter 2. erwähnte Hahn wird so reguliert, daß durch die erste Waschflasche, die dazu dient, aus der Laboratoriumsluft alle jodverbrauchenden Stoffe zu entfernen, 2—4 Blasen in jeder Sekunde passieren. Dann wird ein sehr kräftiger, verdünnter Luftstrom durch den Zylinder und die beiden Absorptionsflaschen gepreßt. Die Luftpumpe wird so reguliert, daß der Druck 25—30 mm beträgt. Die Waschflaschen sind beim Versuche mit $^n/_1$-Kalilauge + abgemessener Menge $^n/_5$-Jodlösung beschickt, wobei man genug Jod zusetzen muß, um den Aldehyd schon in der ersten Flasche vollständig absorbieren zu können. Dann bildet sich in der zweiten Flasche Jodoform nur spurenweise, und die Absorption ist ganz vollständig. Zuerst wurden Versuche mit stärkerem $^n/_{10}$-Aldehyd vorgenommen, wobei nach 20 Minuten 98 Proz. von diesem übergegangen war, wie die Ziffern zeigen. Da die Schwierigkeit offenbar darin liegt, die letzten Spuren des Aldehydes, die vom Wasser sehr stark festgehalten werden, überzutreiben, wurden die Versuche mit $^n/_{1000}$-Aldehyd wiederholt. Dabei wurde nach einer Stunde bei 25 mm und 30° 96 Proz. des Aldehydes als Jodoform in den Absorptionsgefäßen gefunden, während bei Zurücktitrierung im Zylinder 5 Proz. erhalten wurden. Der zurückgebliebene Aldehyd war also $^n/_{20\,000}$, und bessere Resultate sind nicht zu erwarten. Zugleich zeigen diese Versuche, daß kein Aldehyd bei der Absorption verloren gegangen ist. Mit obiger Anordnung der Luftregulierung müssen auch die Jodverluste durch die Einwirkung der Luft sehr unbedeutend werden. Ein Parallelversuch, bei dem aldehydfreie Luft durch die Jodlösung geblasen

Digitized by Google

wurde, zeigte einen Verlust von 0,25 Proz. Jod während einer Stunde. Endlich wurden analoge Versuche mit $^n/_4$-Acetaldol und mit Mischungen von Aldol und Acetaldehyd vorgenommen. Hier werden die Ergebnisse nicht so gut, da es nicht vermieden werden kann, daß auch soeben dargestelltes Acetaldol in Wasserlösung ein wenig in Acetaldehyd zerfällt. Bei kleinen Aldehydmengen bewirkt dieses natürlich einen erheblichen prozentischen Fehler. In der Reaktionsmischung wird der Fehler aber wesentlich kleiner, da die Gleichgewichtslage zwischen Acetaldehyd und Aldol hier schon eingetreten ist, und eben dasjenige ist, was man zu messen wünscht.

Die obige Methode, Acetaldehyd in Jodoform überzuführen, ist, soviel ich weiß, nicht quantitativ untersucht worden. In der Literatur wird nur angeführt, daß Acetaldehyd schnell und genau in Jodoform übergeführt werden kann. Für Aceton hat man dagegen seit langem ausgearbeitete Methoden in dieser Richtung, z. B. von Messinger[1]) und Collischonn[2]), (siehe auch Abderhalden, Handbuch der Biochem. Arb.-Meth., Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin 1910, III, 2, S. 912). Es hat sich dann gezeigt, daß 1 Mol Aceton 6 Mol Jod verbraucht, nach der Gleichung: $(CH_3)_2CO + 4KOH + 6J = CHJ_3 + CH_3COOK + 3KJ + 3H_2O$. Es liegt dann nahe, sich den Verlauf beim Acetaldehyd analog zu denken: $CH_3CHO + 4KOH + 6J = CHJ_3 + HCOOK + 3KJ + 3H_2O$. Nun zeigte es sich indessen bei meinen Versuchen, daß 1 Mol Acetaldehyd mit sehr großer Genauigkeit 4 Atome Jod verbraucht, was eine Reaktion wie $2CH_3CHO + 8J + 3KOH = 2CHJ_3 + HCOOK + CH_3OH + 2KJ + 2H_2O$ andeuten würde. Wenn man die Entstehung des Methylalkohols annimmt, wird der kleinere Jodverbrauch erklärt, da Methylalkohol bekanntlich Jodoform nicht liefern

[1]) Messinger, Ber. d. d. chem. Ges. 21. 3366 (1880).
[2]) Collischonn, Fres. Zeitschr. f. anal. Ch. 29, 562 (1890).

Digitized by Google

kann. Bei Aceton würde statt Methyl-, Äthylalkohol entstehen, und dieser liefert bekanntlich Jodoform ziemlich rasch. — Doch ist dieses vorläufig nur eine Annahme. Für ihren Beweis muß man Methylalkohol in der Mischung nachweisen. Das Zahlenverhältnis 1:4 ist indessen sicher. Übrigens wurden ungefähr dieselben Konzentrationen und Reaktionszeiten, wie bei Collischonns Methode angewandt.

Analysen:

1. 25 ccm 0,2004 n-Jod in 20 ccm 2,5 proz. KOH + 5 ccm 0,1000 n-$CH_3.CHO$. Nach genauer Neutralisierung mit 2,5 prozentiger HCl wurden 30,12 ccm 0,1000 n-$Na_2S_2O_3$ verbraucht, woraus sich berechnet, daß 1,998 mgMol Jod mit 0,500 mgMol CH_2CHO reagiert.

2. 40 ccm 0,2004 n-Jod in 50 ccm 2,5 proz. KOH + 2,00 ccm 0,5020 n-CH_3CHO. Nach Neutralisation mit HCl waren 39,96 ccm 0,1000 n-$Na_2S_2O_3$ verbraucht, woraus sich berechnet, daß 4,020 mgMol Jod von 1,040 mgMol CH_3CHO verbraucht waren.

3. Durch 10,00 ccm 0,1000 n-CH_3CHO wurde Luft während 20 Min. bei 30° und 30 mm geblasen. Die Absorptionsflaschen waren zusammen mit 50,00 ccm 0,2004 n-Jod + Kali (entsprechende Menge) beschickt. Beim Zurücktitrieren wurden 61,00 ccm 0,1000 n-$Na_2S_2O_3$ verbraucht, also 0,980 mgMol CH_3CHO gefunden. Theoretisch 1,000 mgMol, Fehler 2 Proz.

4. 100 ccm 0,00099 n-CH_3CHO: Eine Stunde Luftdurchblasen, 20 ccm 0,2004 n-Jod + Kali in den Flaschen, 25 mm Druck, 30° Temperatur. Zurücktitrierung mit 36,28 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$. Absorbiert also 96 Proz. Aldehyd. Der Rückstand im Zylinder + 5,00 ccm 0,2004 n-Jod + KOH. Zurücktitrierung 10,00 ccm $Na_2S_2O_3$. Gefunden 5 Proz. der ursprünglichen Aldehydmenge. Summe 101 Proz.

5. 20 ccm $^n/_4$-Acetaldol + 10 ccm 0,1000 n-CH_3CHO. Eine Stunde Luftdurchblasen bei 30 mm und 25°. In

Digitized by Google

den Flaschen 40 ccm 0,2004 n-Jod + KOH. Zurücktitrierung 37,76 ccm 0,1 n-$Na_2S_2O_3$. Hieraus berechnet sich 1,06 mgMol CH_3CHO. Fehler 6 Proz.

6. 20 ccm $^n/_4$-Acetaldol + 5 ccm $^n/_{100}$-CH_3CHO. Eine Stunde bei 30 mm und 25°. Flaschen mit 25 ccm 0,2004 n-Jod. Zurücktitrierung 47,60 ccm 0,1 n-$Na_2S_2O_3$. Berechnet 0,0625 mgMol Aldehyd. Fehler hinsichtlich CH_3CHO 25 Proz., hinsichtlich Aldol 1,25 Proz.

7. 25 ccm 0,2004 Jod + KOH. Luftdurchblasen während einer Stunde bei 30° und 25 mm. Zurücktitrierung 49,98 ccm $Na_2S_2O_3$. Jodverluste 0,25 Proz.

Von weiteren physikalischen Methoden zur Trennung des Acetaldehyd-Aldols habe ich nur das Ausschütteln mit Äther versucht, jedoch ohne gutes Resultat. Hier mögen nur die Werte angeführt werden, die ich für die Verteilungskoeffizienten des Acetaldehydes und des Acetaldols erhalten habe. Reiner, absolut aldehydfreier Äther wurde mit seinem eigenen Volumen $^n/_2$-Acetaldehyd bzw. $^n/_4$-Acetaldol geschüttelt, die getrennten Schichten wurden mit 50prozentigem Alkohol bis zur passenden Aldehydkonzentration (etwa 30 mg/L), verdünnt, und in beiden Schichten die Aldehydmenge colorimetrisch nach Pauls Methode[1]) bestimmt. Im Mittel wurde erhalten:

Für Acetaldehyd	zwischen	Wasser	und	Äther	4,15
„ Acetaldol	„	„	„	„	0,66

Die Zahlen sind ersichtlich kaum verschieden genug, um eine quantitative Trennung zu gestatten.

Die obigen Methoden erlauben eine ziemlich gute Bestimmung des Aldehydgehaltes der Reaktionsmischung. Die Aldole können weder titrimetrisch noch colorimetrisch[2]) bestimmt werden, was sich durch besondere Versuche gezeigt hat. Sie werden deshalb aus der Reaktionsmischung, die zuerst von der größten Harzmenge durch Filtrieren befreit wird, durch Ausschütteln mit

[1]) Paul, Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 649 (1896).

[2]) S. unten.

Digitized by Google

Äther entfernt, und nach Verdunsten des Äthers und des Aldehydes gewogen. Nach sechs Ausschüttelungen mit der dem Reaktionsgemisch gleichen Menge Äther soll nach dem obigen Wert der Verteilungskoeffizienten 0,1 Proz. der ursprünglichen Aldolmenge in der Wasserlösung zurückgeblieben sein. Hält man die Lösung während des Ausschüttelns mit Kochsalz gesättigt, so wird diese Ziffer noch mehr herabgedrückt, und die Verteilungskoeffizienten der höheren Aldole sind sicher nicht unvorteilhafter, weshalb das Ausschütteln als vollständig anzusehen ist.

Die Ätherlösung wird während einer Viertelstunde über Chlorcalcium getrocknet, dann die größte Menge des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur verdampft, am besten im Vakuum. Die Aldole werden mittelst ein wenig Äther in einen tarierten Porzellantiegel übergeführt, von diesem und von etwa vorhandenem Acetaldehyd bei Zimmertemperatur und 50 mm Druck befreit, bis der Äthergeruch soeben verschwindet, was für Aldolmengen von 0,5—2,5 g in etwa einer Viertelstunde geschehen kann. Dann läßt man den Tiegel bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck 24 Stunden über P_2O_5 stehen und wägt. Bis zum konstanten Gewicht kann man die Aldole nicht wägen, da sie zwar sehr wenig, aber doch merkbar flüchtig sind, weshalb man auch keine exakten Werte erwarten kann. Doch wird der prozentische Fehler nicht allzu groß, wenn man mit einigen Grammen Aldol arbeitet. Nachdem man gewogen hat, werden alle Aldole bei 10 mm Druck und 120° wegdestilliert. Die höheren Aldole werden dabei in einfachere, flüchtige zersetzt, wodurch die kleine Harzmenge, die sich im Äther gelöst hat, abgezogen werden kann. Ein paar Analysen mögen angeführt werden.

1. 50 ccm $^n/_4$-Aldol wurden 6 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt usw. Bei Wägung nach verschwundenem Äthergeruch wurden 1,0736 g Aldol gefunden. Theoretisch 1,1000 g. Fehler 2,4 Proz.

Digitized by Google

2. 50 ccm $^n/_4$-Aldol + 5 ccm $^n/_2$-CH_3CHO wurden auf dieselbe Weise behandelt, wobei 1,0710 g Aldol gefunden wurde. Fehler 2,6 Proz.

3. 0,6325 g Aldol wurden im Tiegel mit 5 ccm Äther versetzt, 20 Minuten bei 20° und 50 mm Druck vom Äther befreit. Der Rückstand wog 0,6002 g. Verlust 5,2 Proz.

In der durch Destillation oder Luftdurchblasen von Aldehyd befreiten Aldollösung könnte man Aldol natürlich ebenfalls durch Ausschütteln mit Äther bestimmen, was jedoch unpraktisch wäre, da dies nur die Versuchsfehler vermehren würde. Besser wäre es vielleicht, in diesen aldehydfreien Aldollösungen das charakteristische Aldolhydrazon mit para-Nitrophenylhydrazin zu fällen, und dieses zu wägen.

Als weitere Methode ist die colorimetrische Bestimmung von Acetaldehyd und Aldol geprüft worden. Für den erstgenannten Stoff hat Paul, wie schon erwähnt, eine Methode mit fuchsinschwefliger Säure ausgearbeitet, die ziemlich zuverlässig ist, während für Acetaldol keine quantitativen Versuche in der Literatur angeführt sind. Eigene Versuche haben mir gezeigt, daß sowohl absolut reines, soeben destilliertes Acetaldol, wie solches, das durch Stehen polymerisiert worden ist, eine intensive Rotfärbung von fuchsinschwefliger Säure hervorrufen. Die Farbstärke ist dabei etwa 0,65 mal derjenigen einer ebenso starken Aldehydlösung. Beim Verwenden von Acetaldol als Vergleichsflüssigkeit kann deshalb der Acetaldolgehalt auf diese Weise bestimmt werden. Wenn nun Versuche angestellt wurden mit Reaktionsmischungen, die nach vorherigen Analysen etwa 61 % Aldol und 0,5 Proz. Acetaldehyd enthalten sollten, entstand eine Färbung, die 0,4 Proz. Acetaldehyd entspricht. Dieses Resultat deutet also an, erstens, daß wenigstens beinahe alles Acetaldol aus der Lösung verschwunden war, zweitens, daß die höheren Aldole nicht die Fuchsinreaktion geben. Besonders das letztere muß als eine ziemlich bemerkenswerte Tatsache angesehen werden.

Digitized by Google

Die Resultate über die Aldolkondensation sind unten tabellarisch zusammengestellt. Wie man hier sieht, sind die wirklichen Messungen ziemlich wenige. Da die Ziffern indessen zeigen, daß Acetaldehyd teils nur zu einigen Zehntel Prozenten vorhanden ist, teils, daß alles, was vom Aldehyde zurückbleibt, wenn man Cannizzaros Reaktion, Harz und Aldehyd abzieht, Aldol ist, kann man mit genügender Genauigkeit die Aldolmengen bei den Versuchen, die über Cannizzaros Reaktion und Harz angestellt sind, ausrechnen, indem man von 100 Proz. die Cannizaroprozente, die Harzprozente und 0,5 Proz. für Acetaldehyd abzieht. So sind die Werte der Tabellen IV und V erhalten worden.

Tabelle I.

Reaktionszeit 24 Stunden. Kondensationsmittel 100 Proz. $^n/_2$-KOH. Temperatur 18°.

Mit	% Canniz.-Reaktion	% Harz	% Acetaldehyd durch Dest.	% Aldole	% Summe
$^n/_2$-CH_3CHO	8,6	30,6	0,5	60,9	100,6
$^n/_4$-Acetaldol	7,2	27,6	0,4	61,4	96,6

Tabelle II.

$^n/_2$-CH_3CHO während 3 Stunden bei 50° mit 3 Proz. festem $Pb(OH)_2$ gibt, wie in der vorhergehenden Arbeit mitgeteilt wurde:

Keine Cannizzarosche Reaktion und keine Harzbildung, aber:
Aldol 29,5 Proz. Acetaldehyd 67,3 Proz. Summe 96,8 Proz.

Tabelle III.

Reaktionszeit 24 Stunden. Kondensationsmittel 100 Proz. $^n/_2$-KOH.

Menge an zurückgebliebenem Aldehyd		
nach der colorimetrischen Messung	durch Destillation 98°	durch Luftblasen
0,4 %	0,5 %	0,8 %

Digitized by Google

Tabelle IV.

Aus den Cannizzaro- und Harzmessungen berechnete Aldolwerte in Prozent.

	$^n/_2$-CH_3CHO bei 0°						bei 50°	
	24 Stunden		144 Stunden		240 Stunden		1 Stunde	
Kondensationsmittel	KOH	$Ba(OH)_2$	KOH	$Ba(OH)_2$	KOH	$Ba(OH)_2$	KOH	$Ba(OH)_2$
100 %	83	81	61	67	53	59	63	48
50 %	81	83	—	65	47	56	61	52
25 %	91	91	58	65	59	57	62	59
13,5 %	97	97	69	69	63	61	71	69

Mit 100 % $^n/_2$-KOH und $^n/_2$-CH_3CHO bei 18° während:
18 Std. 67 % 24 Std. 62 % 48 Std. 62 % und 72 Std. 47 % Aldole

Tabelle V.

% Aldole. Mit $^n/_4$-Acetaldol als Ausgangsmaterial und 100 % Kondensationsmittel.

bei 0° während 24 Std.		bei 18° während 24 Std.		bei 50° während 1 Std.	
KOH	$Ba(OH)_2$	KOH	$Ba(OH)_2$	KOH	$Ba(OH)_2$
85	89	65	71	50	57

Aldehydharz.

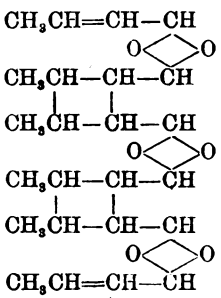
Bei der Kondensation des Acetaldehyds mit Alkalien tritt bei geeigneter Temperatur, Reaktionszeit und Hydroxylionenkonzentration eine weitgehende Kondensation unter Wasseraustritt ein, welche zur Harzbildung führt. Diese wurde zum ersten Male von Döbereiner[1]) gefunden, dann von Waidenbusch[2]), Ciamician[3]) und Puchot[4]) untersucht. Zuletzt hat Ekekrantz[5]) das Harz einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Er stellte das-

[1]) Döbereiner, Schweigg. Journ. 38, 327.
[2]) Waidenbusch, diese Annalen 5, 25; 14, 133; 66, 153.
[3]) Ciamician, Monatsh. 1, 199.
[4]) Puchot, Ann. Chim. (6) 9, 423.
[5]) Ekekrantz, Arkiv för kemi etc. Svenska vetenskapsakad. handl. B. 4, S. 15—34 (1912).

Digitized by Google

selbe auf zwei verschiedene Weisen dar: teils aus alkoholischem Acetaldehyd und alkoholischem Kali, teils auch in Wasserlösung mit Kalilauge. In dem ersten Falle wurde eine zähe, ölige Masse erhalten; im letzteren eine Reihe verschiedener Niederschläge. Als Resultat seiner Untersuchungen kann folgendes kurz angeführt werden:

Durch systematisches Fällen mit Aceton-Äther gelang es dem Verfasser, im reinen Zustand zwei Verbindungen $12\,CH_3CHO - 6\,H_2O = C_{24}H_{36}O_6$ zu erhalten, von ihm α- und β-Aldehydharz genannt, die offenbar isomer sind. Sie addieren beide vier Atome Chlor oder Brom, was die Gegenwart von zwei Äthylenbindungen im Moleküle beweist. Doch gelang es Ekekrantz nicht, durch Sulfonierung, Acetylierung oder Hydrolysierung irgend wohldefinierte Derivate darzustellen. Bei der Oxydation mit H_2O_2 in Eisessiglösung wurde dagegen eine weiße Säure $C_{18}H_{24}O_6$ erhalten, die der Verfasser nicht näher untersucht hat. Nach diesen und anderen Resultaten hat dieser Autor einige Formeln vorgeschlagen, von denen eine ziemlich wahrscheinliche angeführt werden mag:



Es ist allen bisherigen Harzsynthesen gemeinsam, daß sie in großer Konzentration von Aldehyd und Alkali ausgeführt sind, weshalb die Reaktion sehr heftig wird, und zähe, ölige Massen sich ausscheiden. Vorliegende Versuche betreffen dasjenige Harz, das ich bei meinen Kondensationsversuchen bekommen habe, also in ziemlich verdünnter Wasserlösung. Es ist wichtig, teils eine nicht zu kleine Ausbeute, teils auch ein möglichst leicht

Digitized by Google

filtrierbares Präparat, und endlich ein Harz, das wirklich als ein Endprodukt der Reaktion angesehen werden kann, zu erhalten. Deshalb sind noch einige Harzbestimmungen von mir ausgeführt worden, die die bisherigen ergänzen. Die Methode war dieselbe wie vorher, aber die Reaktionsmischungen waren von Anfang $^{n}/_{10}$, $^{n}/_{1}$, $^{2n}/_{1}$, $^{4n}/_{1}$ hinsichtlich Acetaldehyd, und $^{n}/_{10}$, $^{n}/_{2}$, $^{n}/_{1}$ hinsichtlich KOH. Jedenfalls ist das Aussehen des Harzes notiert worden. Die quantitativen Resultate sind unten angeführt, wobei die Formel 12 Aldehyd — 6 Wasser als Grundlage der Berechnungen genommen ist.

Als zweckmäßigste Mischung wurde gefunden: Gleiche Teile von 2n-CH_3CHO + 2n-KOH, die bei 18° während 5—6 Tagen gestanden hatten. Hiernach findet keine Vermehrung der Harzmenge statt, weshalb ein Endzustand eingetreten ist. Auch ist die Ausbeute ziemlich groß, etwa 45 Proz. Für die Darstellung im größeren Maßstabe eignet sich folgendes synthetische Verfahren:

10 Liter 2n-CH_3CHO (aus 440 g reinem, frisch destilliertem Acetaldehyd und Wasser) werden unter 10° gekühlt und dann unter Umrühren mit 10 Liter 10prozentiger Kalilauge allmählich versetzt. Im Anfang wird gekühlt, so daß die Temperatur 15° nicht übersteigt. Nachdem Gelbfärbung und Trübung eingetreten sind, läßt man die Mischung 5—6 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen.

Dann wird mit (etwa $4^1/_2$ Liter) 2n-HCl neutralisiert, so daß eine herausgenommene und filtrierte Probe auch einige Minuten nach dem Säurezusatz für Phenolphthalein genau neutral reagiert. Das tief orangerote Harz wird filtriert, und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das Filtrat wurde mit 600 ccm konzentrierter HCl versetzt, wobei bald ein hellgelber Niederschlag entstand und zu Boden fiel. Auch dieser wurde abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Die beiden Harze werden zuerst über H_2SO_4, dann über

Digitized by Google

Tabelle I.

% Harz				Die Reaktionsmischung besteht aus gleichen Teilen:											
$^{n}/_{5}$-Aldehyd + $^{n}/_{5}$-KOH				$^{n}/_{5}$-Aldehyd + $^{2n}/_{1}$-KOH				$^{2n}/_{1}$-Aldehyd + $^{n}/_{5}$-KOH				$^{2n}/_{1}$-Aldehyd + $^{2n}/_{5}$-KOH			
5 St. bei 50°	20 St. bei 18°	41 St. bei 18°	96 St. bei 18°	5 St. bei 50°	20 St. bei 18°	41 St. bei 18°	96 St. bei 18°	5 St. bei 50°	20 St. bei 18°	41 St. bei 18°	96 St. bei 18°	5 St. bei 50°	20 St. bei 18°	41 St. bei 18°	96 St. bei 18°
47,0	28,9	31,0	41,2	52,0	18,3	21,9	40,1	60,2	36,0	35,8	45,4	58,4	32,1	36,0	46,3

Tabelle II.

% Harz		Die Reaktionsmischung besteht aus gleichen Teilen:					
4n-Aldehyd + 2n-KOH		4n-Aldehyd + 1n-KOH		8n-Aldehyd + 2n-KOH		8n-Aldehyd + 1n-KOH	
4 St. bei 18°	17 St. bei 18°	4 St. bei 18°	17 St. bei 18°	4 St. bei 18°	17 St. bei 18°	4 St. bei 18°	17 St. bei 18°
54,1	58,2	56,8	63,3	50,6	59,9	51,0	60,5

Digitized by Google

P_2O_5 bei Zimmertemperatur und unter 10 mm Druck getrocknet. Gewichtskonstanz wird nach etwa 10 Tagen erreicht. Es hat sich gezeigt, daß bei dem obigen Neutralisieren der Reaktionsmischung gar keine Vermehrung des Niederschlages eintritt, so lange die Mischung für Phenolphthalein alkalisch reagiert. In demselben Augenblick aber, wo die Farbe umschlägt, beginnt das gelbe Harz zu fallen.

Beide Harze sind äußerst feinkörnig, leicht zu filtrieren und auszuwaschen. Die Ausbeute betrug 265 g rotes und 55 g gelbes Harz, oder etwa 46 Proz. des angewandten Aldehyds.

Das rote Harz ist ein tief orangerotes Pulver, so gut wie unlöslich in Wasser und, wie ja auch aus der Darstellungsweise hervorgeht, in Alkalien. Beim Aufbewahren wird die Farbe lichter, so daß sie z. B. nach zwei Monaten hell orangegelb ist.

Dieses Harz ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton leicht löslich, beginnt bei 96° zu sintern, ist aber erst bei etwa 120° vollständig geschmolzen, und wird dann sogleich zersetzt.

Das gelbe Harz ist *sehr* hell strohgelb und ein wenig in Wasser mit klargelber Farbe, in Alkalien ziemlich leicht mit dunkelgelber Farbe löslich; in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton löst es sich auch. Es beginnt bei 105° zu sintern und schmilzt bei 120—130°. Über 200° beginnt die Zersetzung.

Zunächst sind Versuche angestellt worden, um eine Vorstellung von der sauren Dissoziation der Harze zu erhalten. Deshalb wurden 1 prozentige Lösungen der Harze in Alkohol dargestellt, der mit so viel Wasser versetzt war, daß Trübung der Lösungen soeben vermieden wurde. Bei dem roten Harz muß der Alkohol wenigstens 43 prozentig sein, bei dem gelben 36 prozentig. Zu 25 ccm Harzlösung werden z. B. 3 Tropfen Phenolphthalein gesetzt und dann Alkali, bis ein möglichst schwacher, aber deutlich wahrnehmbarer Farbenumschlag auftritt.

Digitized by Google

Nun werden vollständig analoge Versuche, auch hinsichtlich der Einwirkungszeit des Alkalis, die z. B. 15 Minuten ist, mit Lösungen von der gleichen Mol-Konzentration von Phenol und von Glycerin, ebenfalls in 43- und 36prozentigem Alkohol, angestellt. Zu jeder Probe wurde Alkali zugesetzt, bis eine gewisse Vergleichsfarbenstärke erreicht wurde. Die Versuche wurden in Dubosqs Colorimeter ausgeführt. Wenn man die Dissoziationskonstante für Phenol und Glycerin kennt, kann man aus den erhaltenen Zahlen die Konstanten der Harze wenigstens annähernd schätzen, da diese zwischen den beiden genannten liegen. Eine größere Genauigkeit wird auf diese Weise nicht erreicht, besonders da die schon für sich gefärbten Harzlösungen sehr schwer vergleichbar sind. Doch zeigen die Resultate die Größenordnung der Dissoziationskonstante. Für das rote Harz wurde $K = 0{,}21$ mal K für Phenol gefunden (für Phenol ist $K = 5{,}81 \times 10^{-11}$). Das gelbe Harz war unmöglich in dieser Weise zu bestimmen. Doch ist es mit Sicherheit eine vielmal stärkere Säure als das rote Harz.

In Zusammenhang mit dieser Untersuchung mag angeführt werden, daß das rote Harz beim Glühen im Platintiegel 0,26 Proz. Asche liefert. Diese Harzasche muß als Verunreinigung aufgefaßt werden.

Die Harze sind nach Dennstedt im elektrischen Ofen verbrannt worden. Das Resultat aus je drei Verbrennungen gab für das rote Harz 69,19 Proz. C; 7,82 Proz. H im Mittel, und für das gelbe Harz 66,73 Proz. C; 7,68 Proz. H im Mittel.

Die erstgenannten Werte stimmen mit denjenigen, welche Liebig, Waidenbusch und Ekekrantz für ihre Harze bekommen haben, überein. Das α- oder β-Aldehydharz soll theoretisch 68,68 Proz. C und 8,58 Proz. H enthalten. Während das rote Harz also mit diesen identisch ist, ist der geringere Gehalt an Kohlenstoff für das gelbe Harz keine Zufälligkeit, da das Harz sehr sorg-

Digitized by Google

fältig gewaschen und getrocknet war, und die Verbrennungen übereinstimmende Resultate gegeben haben.

Die Molekulargewichte der beiden Harze sind teils aus der Siedepunktserhöhung in Aceton, teils aus der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig bestimmt worden. Die erstgenannte Methode gab für das rote Harz 436, die letztere 418. Das theoretische Molekulargewicht des α- und β-Harzes ist 420, was also gut stimmt.

Für das gelbe Harz wurde in Eisessig als Molekulargewicht im Mittel 404 erhalten. Um zu untersuchen, ob dieses Harz, — das übrigens Ekekrantz wahrscheinlich erhalten[1]), aber nie untersucht hat, — eine einheitliche chemische Substanz ist, ist es mehrmals gelöst und gefällt worden, teils aus Alkali-, teils auch aus Eisessiglösung. Nach jeder Fällung wurde es filtriert und genau gewaschen, dann zuletzt bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. So wurde aus Eisessig ein Harz B, aus Alkali ein Harz C erhalten. Verbrennungen und Molekulargewichtsbestimmungen sind unten angeführt. Ebenso zum Vergleich die Werte des ungereinigten Harzes (A), Ekekrantz' Werte für α- und β-Harz und die theoretischen Werte für diese. Aus den Resultaten geht deutlich hervor, daß das gelbe Harz eine wohldefinierte, chemische Substanz ist (möglicherweise eine Mischung von Isomeren), und daß es von α- und β-Aldehydharz verschieden ist.

Tabelle III.

	Harz A	Harz B	Harz C	Ekekrantz		Theoretisch α- u. β-Harz	Meine Werte f. α- u. β-H.
				α-Harz	β-Harz		
% C	66,73	66,56	66,13	68,32	68,60	68,58	69,19
% H	7,68	7,50	7,45	8,30	8,44	8,58	7,82
Mol.-Gew.	404	412	396	438	429	420	427

[1]) Siehe Ekekrantz' oben angeführte Abhandlung S. 12, Z. 9.

Digitized by Google

Kondensationsversuche mit Aceton.

Einige Kondensationsversuche sind, wie früher erwähnt ist, auch mit Aceton ausgeführt worden. Bekanntlich spielt ja die dabei auftretende Gruppe $(CH_3)_2C=$ eine wichtige biochemische Rolle. Die Kondensation des Acetons geschah in halbmolekular-normaler Wasserlösung. Diese wird am einfachsten durch Lösen von 36,40 ccm reinen, absoluten Acetons bei 15° zu einem Liter dargestellt. Der Gehalt der Lösung wurde titrimetrisch mit der oben angeführten Messinger-Huppertschen Methode kontrolliert. Der Aceton wurde mit KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $Pb(OH)_2$ kondensiert. Die Menge des unverändert gebliebenen Acetons wurde, nach genauer Zurücktitrierung der Basen mit Salzsäure, durch Abdestillieren und Titration bestimmt. Durch die Zurücktitrierung wurde auch gefunden, das Cannizzaros Reaktion bei Aceton nie eintritt.

Die Kondensationsprodukte des Acetons sind schwieriger zu bestimmen. Durch Destillation können sie nicht annäherungsweise abgeschieden werden, auch nicht durch Ausschütteln mit gewöhnlichen Lösungsmitteln. Auch habe ich keine chemische Reaktion finden können, die verschieden für Aceton und für die Kondensationsprodukte ausfällt. Deshalb sind physikalisch-chemische Methoden versucht worden. Koelichen[1]) hat solche Versuche mit Aceton gemacht, zunächst für reaktionskinetische Zwecke, wobei die Kondensationsprodukte dilatometrisch gemessen wurden. Solche physikalische Versuchsmethoden sind indessen nur bei ganz einfachen chemischen Vorgängen brauchbar, und jedenfalls muß dann eingehend gezeigt werden, daß die physikalischen Veränderungen auch wirklich ein Maß der untersuchten chemischen Reaktionen sind. Auch erschien Koelichens Verfahren für die vorhandenen Versuchsbedingungen nicht geeignet; deshalb habe ich statt dessen die kryoskopische Methode versucht: Zwei gleiche Lösungen von Aceton und Kondensationsmittel werden dargestellt; der

[1]) Koelichen, Zeitschr. f. phys. Chemie 33, 129 (1900).

Digitized by Google

Gefrierpunkt der einen wird sogleich bestimmt, derjenige der anderen erst, wenn die gewünschte Reaktion eingetreten ist. Da weder Cannizzaros Reaktion, noch irgend eine andere Veränderung des Alkalis eintritt wird die Gefrierpunktsdifferenz direkt die Verminderung der Mol-Anzahl angeben, woraus, wenn man annimmt, daß das Kondensationsprodukt dimolekular ist, die Menge desselben hervorgeht. Nach den Angaben anderer Verfasser werden höhere Kondensationsprodukte auch nur spurenweise auftreten. Die nähere Konstitution des Kondensationsproduktes ist nicht untersucht worden, sondern ich nahm an, daß es Diacetonalkohol $(CH_3)_2C(OH)$, CH_2COCH_3, das dem Acetaldol entsprechende Ketol, ist. Deshalb sind auch einige Versuche in entgegengesetzter Richtung, mit Diacetonalkohol und Alkali als Ausgangsmaterial, vorgenommen worden. Der Diacetonalkohol war nach Kyriakides[1]) dargestellt worden. Diese Methode die a. a. O. sehr kurz angeführt wird, gibt etwa 20 Proz. Ausbeute, wenn man 40 Stunden kocht. Unten werden die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle I.

Kondensationsversuche mit $^n/_2$-Aceton

Kondensationsmittel	Menge hiervon	Reaktionszeit	Temp.	% Aceton zurück	% Kondens.-Produkte	% Summe
$^n/_2$-KOH	1 Mol auf 2 Mol Aceton	1 Std.	50°	97,4	2,6[3])	100,0[3])
$^n/_3$-$Ba(OH)_2$	desgl.	1 „	50°	97,0	3,0[3])	100,0[3])
$Pb(OH)_2$	3 g auf 100 ccm Fl.	8 „	50°	92,3	5,3	97,6
$Pb(OH)_2$	desgl.	7 „	90°[2])	85,7	14,1	99,8

[1]) Journ. Amer. ch. soc. **36**, 530.

[2]) Der Versuch wurde in Kolben mit Rückflußkühler ausgeführt.

[3]) Diese Werte sind aus den „Aceton"-Werten berechnet.

Digitized by Google

Tabelle II.

Mit $Ca(OH)_2$ und	5 Stunden bei 90° [1])		
	% Aceton	% Diac.-alk.	% Summe
$^n/_2$-Aceton	89,5	9,7	99,2
$^n/_4$-Diacetonalk.	87,5	14,3	101,8

Zusammenfassung der Resultate.

1. Aldolkondensation.

Dieses ist die eigentliche Hauptreaktion bei der Behandlung von verdünntem Acetaldehyd mit Alkalien. Sie tritt noch bei so kleinen Hydroxylionenkondensationen wie $p_H = 8{,}5$ (also bei einer OH'-Konzentration von etwa $2{,}5 . 10^{-6}$ g-Ion/Liter) ein. Die Aldole verschwinden nicht durch später eintretende Reaktionen wie Harzbildung, auch nicht bei hoher Temperatur und langer Reaktionszeit. Das erste Kondensationsprodukt ist Acetaldol, aber schon bald geht dieses zum großen Teil in höhere Aldole über. Nachgewiesen ist die Bildung des zweiten Aldols, $CH_3CHOH.CH_2CHOH.CH_2CHOH.CH_2CHO$.[2]) Unter keinem der von mir untersuchten Verhältnisse sind aus 0,5n-Acetaldehydlösung weniger als etwa 40 Proz. Aldole erhalten worden. Dieses dürfte darauf beruhen, daß die hochmolekularen Aldole Aldehydharz nicht bilden können. Aus Acetaldol kann jedoch, wie die Versuche zeigen, Harz entstehen. (Zusammenfassende Tabellen über Aldol siehe Seite 303 u. 304.)

2. Cannizzaros Reaktion.

Diese Reaktion geht bei Acetaldehyd viel langsamer vor sich als die Aldolbildung; in keinem Falle, auch bei vielseitiger Variation von Temperatur, Reaktionszeit,

[1]) Der Versuch wurde in Kolben mit Rückflußkühler ausgeführt.

[2]) Raper, Zentralbl. 1908, 1 A, 223.

Digitized by Google

Konzentration und Kondensationsmitteln, reagierten mehr als etwa 12 Proz. des Acetaldehyds nach Cannizzaros Reaktion. Bei größeren Alkalikonzentrationen tritt die Reaktion im Verhältnis zur Aldolkondensation mehr in den Vordergrund als bei kleineren, wenigstens wenn KOH das Kondensationsmittel ist. Bei $Ba(OH)_2$ spielt die Konzentration keine so große Rolle. Bleihydrat hat eine spezifische Wirkung, indem mit diesem trotz ziemlich starker Aldolbildung weder Cannizzaros Reaktion, noch Verharzung eintritt. — Die Temperatur hat offenbar ungefähr gleichgroße beschleunigende Wirkung auf die Cannizzarosche Reaktion wie auf die anderen Reaktionen, weshalb sich schließlich dieselbe Gleichgewichtslage einstellt, unabhängig davon, bei welcher Temperatur dieselbe erreicht wird.

Da Cannizzaros Reaktion bei übrigens gleichen Bedingungen, in ungefähr derselben Menge eintritt, ob man $^n/_2$-CH_3CHO oder $^n/_4$-Acetaldol als Ausgangsmaterial verwendet, so läge es nahe, anzunehmen, daß die Reaktion über Acetaldol verläuft; dieses ist jedoch nicht bewiesen, da es denkbar ist, daß das Alkali das Aldol zuerst in Acetaldehyd zersetzt, der dann Cannizzaros Reaktion gibt. (Tabellen über Cannizzaros Reaktion siehe in der vorhergehenden Mitteilung, diese Annalen **420**, 271 ff.)

3. Aldehydharz.

Das gebildete Harz besteht aus wenigstens zwei Bestandteilen von verschiedener Zusammensetzung: Das gewöhnliche, im Anfang rote Aldehydharz, von Ekekrantz untersucht und in α- und β-Harz zerlegt, und das hellgelbe, im Alkali lösliche Harz. Das letztere scheint zuerst gebildet zu werden, indem eine Aldehydlösung bekanntlich bei Alkalizusatz zuerst klargelb gefärbt wird und erst später von einem gelben Niederschlage getrübt wird, der unter Vermehrung seiner Menge immer dunkler wird. Ob das rote Harz selbständig oder über das gelbe entsteht, ist vorläufig jedoch

Digitized by Google

unentschieden. Ersteres scheint indessen wahrscheinlicher, da eine Alkalilösung des gelben Harzes beim Stehen nicht getrübt wird. Die Aldehydharzbildung ist, wie schon erwähnt, nicht als eine Endreaktion bei der Kondensation des Acetaldehyds anzusehen; vielmehr dürften sich in einer Acetaldehydlösung alle die Stoffe: Acetat, Äthylalkohol, höhere Aldole, gelbes und rotes Harz nebeneinander bilden.

Acetonversuche.

Die ausgeführten orientierenden Versuche zeigten, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen Aceton und seinen Kondensationsprodukten bald erreicht wird, bei welchem nicht mehr als 14 Proz. des Acetons, bei der Siedetemperatur desselben, umgewandelt wurden. Die Gegenversuche mit Diacetonalkohol zeigen, daß dieses eine wirkliche Gleichgewichtslage ist, und daß das hauptsächliche Kondensationsprodukt eben dieses Ketol ist.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

Die Quecksilberderivate von Körpern mit mehrfacher Bindung;

(4. Mitteilung.[1])

von *W. Manchot*,

nach Versuchen von *F. Bössenecker* und *F. Mährlein*.

(Eingelaufen am 6. April 1920.)

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift eine Untersuchung über die Konstitution der Quecksilberderivate des Äthylens mitgeteilt. In dieser war ich zu dem Ergebnis gekommen, daß die bisher von Hofmann und Sand[2]) als mercurierte Äthanole $CH_2OH—CH_2HgX$ bezeichneten Quecksilberderivate des Äthylens vielmehr als Anlagerungsverbindungen von der Konstitution $C_2H_4 \cdot Hg{<}^{OH}_{X}$ anzusehen sind. Diesen Salzen liegt die Base $(C_2H_4HgOH)OH$ zugrunde. Diese ist einsäurig. Das eine der beiden Hydroxyle ist also für gewöhnlich reaktionslos und bleibt bei einer Reihe von Umsetzungen intakt. Es besitzt also nur ganz schwache basische Funktionen.

Die Untersuchung ist im folgenden auf substituierte Äthylene (Benzolderivate mit ungesättigter Seitenkette) ausgedehnt worden und hat die beim Äthylen gewonnenen Resultate vollständig bestätigt.

Die Mercurierung des *Safrols* mit 1 Mol Quecksilberacetat in wäßriger Lösung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Beschleunigung wurde sie bei 50° ausgeführt und ergab auf den Zusatz von Kochsalz

[1]) Frühere Mitteilungen diese Annalen **399**, 123 (1913); **417**, 93 (1918); **420**, 170 (1920).

[2]) Literatur vgl. III. Mitteilung.

Digitized by Google

ein wohldefiniertes Chlorid von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_3HgCl$, welches als Anlagerungsverbindung von der Konstitution $H_2C<^{O}_{O}>C_6H_3.CH_2—CH=CH_2.Hg<^{OH}_{Cl}$ aufzufassen ist, also dem Äthylenderivat $CH_2=CH_2.Hg<^{OH}_{Cl}$ völlig entspricht. Die Analysen dieser Substanz weisen sehr deutlich auf ein solches Anlagerungsprodukt hin. Eine im Benzolkern mercurierte Verbindung kommt nicht in Betracht, weil sie um ein H_2O ärmer sein müßte, entsprechend der Formel $C_{10}H_9O_2HgCl$, was für Kohlenstoff einen Mindergehalt von 1,16 Proz., für Quecksilber einen Mindergehalt von 1,93 Proz. bedeuten würde, während sonst im Gegenteil meist etwas zuviel Quecksilber gefunden wird. Zudem ist das Safrolquecksilberoxychlorid sehr gut krystallisiert und in großer Reinheit zu erhalten. Das Resultat wurde weiter durch die Darstellung des entsprechenden Bromides $C_{10}H_{10}O_2.Hg<^{OH}_{Br}$ und des Jodides $C_{10}H_{10}O_2.Hg<^{OH}_{J}$ bestätigt, welche beide gut krystallisiert erhalten wurden. Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure liefern alle diese Safrolderivate leicht und glatt Safrol zurück, während eine Bindung des Quecksilbers und des Hydroxyls an je ein Kohlenstoffatom der Seitenkette bei der Abspaltung des Quecksilbers eine Verbindung mit *gesättigter* Seitenkette, ein Propylalkoholderivat, liefern müßte:

$$H_2C<^{O}_{O}>C_6H_3.CH_2—CHOH—CH_2HgX \rightarrow H_2C<^{O}_{O}>C_6H_3.CH_2.CHOH—CH_3.$$

Versuche mit *Eugenolmethyläther* und 1 Mol Quecksilberacetat nahmen einen ähnlichen Verlauf. Die Mercurierung erfolgt hier noch leichter als beim Safrol, und Erwärmen ist kaum notwendig. Das durch Zusatz von Kochsalz aus dem Reaktionsgemisch gewonnene Produkt entspricht wiederum in seiner Zusammensetzung

Digitized by Google

einer Anlagerungsverbindung von Quecksilberoxychlorid an Eugenolmethyläther:

$$C_6H_3(OCH_3)_2—CH_2—CH = CH_2.Hg\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}.$$

Auch dieser Körper läßt sich durch Umkrystallisieren rein erhalten. Durch verdünnte Salzsäure wird er schon bei gelindem Erwärmen in Eugenolmethyläther und Quecksilberchlorid gespalten. Es entsteht also auch hier bei der Spaltung nicht ein gesättigter Propylalkohol, sondern es wird wieder die *ungesättigte* Verbindung zurückgebildet, von welcher bei der Mercurierung ausgegangen wurde.

Diese Safrol- und Eugenolmethylätherderivate *enthalten das Quecksilber ganz fest gebunden.* Die normalen Reaktionen der Quecksilbersalze bleiben bei ihnen aus. Die ihnen zugrunde liegende einsäurige *Base* $[C_{10}H_{10}O_2.HgOH]OH$ läßt sich durch Umsetzen der Halogensalze mit AgOH in Form einer wäßrigen Lösung erhalten. Die mercurierten Basen dieser Art sind nach unseren Feststellungen meistens in Wasser löslich. Daher lösen sich die Halogenderivate — ganz unabhängig von der Gegenwart eines Hydroxyls im Benzolkern — meistens leicht auf, wenn man sie mit Natronlauge zusammenbringt.

Nach Versuchen von F. Mährlein[1]) kann das Safrol noch ein weiteres Atom Quecksilber aufnehmen. Wenn man ein 1 Mol. Safrol mit 3 Mol. Quecksilberacetat in wäßriger Lösung erwärmt, so erhält man ein Produkt, dessen Analysen die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2.HgO.HgCl_2$ anzeigen, welches aber wegen seiner Unlöslichkeit schwer ganz rein zu erhalten ist. Daß der queck-

[1]) Bis hier (ebenso im experimentellen Einzelbericht) sind die Daten der Dissertation von F. Bössenecker (München 1919) entnommen. Vom Safrol hat auch Herr Mährlein in seiner auf meine Veranlassung ausgeführten Dissertation (Würzburg 1918, bisher ungedruckt) das Chlorid und Bromid bereits beschrieben. Die Versuche von Bössenecker sind ganz unabhängig ausgeführt. Bemerkenswerte Abweichungen haben sich nicht ergeben.

Digitized by Google

silberhaltige Bestandteil der Anlagerungsverbindung auch einmal statt in der Form HgOHCl als $HgO.HgCl_2$ auftreten kann, ist ohne weiteres einleuchtend, wenn man einen Blick auf die zahlreichen basischen Quecksilberhalogenide wirft, welche in der Literatur beschrieben sind.

Beim *Eugenol* liefert die Mercurierung im Gegensatz zu seinem Methyläther mit 1 Mol. Quecksilberacetat kein gut definiertes Produkt, während die Anwendung von 3 Mol. Quecksilbersalz ähnlich wie beim Safrol unter solchen Bedingungen ein quecksilberreicheres, aber ebenfalls wegen seiner Schwerlöslichkeit schwer zu reinigendes Produkt ergibt, welches nach den Versuchen von Mährlein 2 Atome Quecksilber gebunden enthält. Styrole mit anders gebauter, nämlich endständig methylierter Seitenkette wie Isosafrol $H_2C{=}O_2{:}C_6H_3.CH{=}CH.CH_3$ und Isoeugenol $(HO)(CH_3O)C_6H_3.CH{=}CH.CH_3$ verhielten sich abweichend, insofern sie, unter gleichen Bedingungen wie Safrol angesetzt, *Reduktion* des Quecksilbersalzes bewirkten. Ebenso verhält sich Trimethyläthylen $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$, welches nach meinen Beobachtungen Quecksilberacetat gleichfalls reduziert.

In dem Verhalten dieser letztgenannten Äthylenderivate kommt offenbar wiederum zum Ausdruck, daß es die *ungesättigte Seitenkette* ist, welche bei der Reaktion von Äthylenderivaten mit Quecksilberacetat den Verlauf der Mercurierung bestimmt.

Weniger einfach wie beim Safrol, Eugenolmethyläther und Äthylen ist der Verlauf beim *Phenyläthylen* $C_6H_5CH = CH_2$, insofern hier quecksilberreiche, aber ziemlich zersetzliche Verbindungen entstehen, welche das Quecksilber im Gegensatz zu den Derivaten der genannten Stoffe nur locker gebunden enthalten, so daß es — zum mindestens teilweise — bereits durch Natronlauge abgespalten wird. Es liegt aber nicht ein prinzipieller Unterschied in diesem Verhalten des Styrols, verglichen mit Äthylen, Safrol und Äthylenderivaten vor, sondern nur ein gradueller.

Digitized by Google

Experimentelles.

Mercurierung von Safrol,

(nach Versuchen von F. Bössenecker).

Das zu diesen Versuchen benutzte Safrol war von Kahlbaum bezogen und wurde behufs Reinigung einer nochmaligen Destillation unterworfen. Die Hauptfraktion ging zwischen 227—229° (unk.) unter 726 mm Druck über (Lit. Kp. 232°).

8,1 g Safrol wurden in einer Stöpselflasche mit 16 g Quecksilberacetat (1 Mol.), gelöst in 160 ccm, versetzt und die Mischung unter häufigem Schütteln etwa $2^1/_2$ Stunden lang auf 50° erwärmt. Das Öl verschwand allmählich bis auf einen geringen Rest, der sich auf dem Boden der Flasche rotbraun und zähflüssig festsetzte. Die Flüssigkeit bildete eine weiße Emulsion, und der Geruch nach Safrol wurde schließlich unmerklich. Eine Probe der Mischung, mit Natronlauge versetzt, gab kein Quecksilberoxyd mehr, sondern eine weiße Fällung, die auf Zusatz von noch mehr Natronlauge sich löste. Darauf wurde die Emulsion in eine 10prozentige Kochsalzlösung unter kräftigem Umrühren einfiltriert. Sofort fiel ein weißer krystalliner Niederschlag aus, der mit zähen klebrigen Klumpen durchsetzt war, die aber alsbald erstarrten und krystalline Form annahmen. Er wurde abgesaugt, einige Male mit Wasser gedeckt und auf Ton im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigte das Rohprodukt breite, durchscheinende, an den Enden spitze Nadeln, die durch dazwischen liegende Öltröpfchen verunreinigt waren. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 135°; die Ausbeute betrug etwa 12 g. Das Rohprodukt wurde aus 96prozentigem Alkohol umkrystallisiert; es krystallisierte in langen, weißen, sternförmig angeordneten monoklinen Prismen, die bei 136—137° zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen.

Quecksilber konnte in diesem Körper mit seinen gewöhnlichen Reaktionen erst nach Zersetzung der orga-

Digitized by Google

nischen Substanz nachgewiesen werden; mit Ammoniumsulfid, Natriumhydroxyd und Ammoniak läßt es sich direkt nicht abscheiden. Beim Erwärmen der Substanz mit verdünnter Salzsäure tritt der Geruch des Safrols sofort und sehr stark auf, welches sich bei der Spaltung auch in großer Menge isolieren läßt. In Wasser ist das Oxychlorid verhältnismäßig schwer löslich, während es sich in Natronlauge spielend löst und dann durch Salzsäure wieder fällbar ist. Die *Analyse*[1]) der über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurde für die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen durch Verbrennen mit Bleichromat ausgeführt. Etwas schwieriger gestalteten sich die Quecksilberbestimmungen; denn die bei der Zerstörung auftretenden Harze und organischen Rückstände konnten durch Abfiltrieren in der Hauptsache zwar entfernt werden, aber trotz sorgfältigsten Arbeitens ließ es sich nicht vermeiden, daß etwas gelöste organische Substanz mit in das Filtrat kam, was schon äußerlich an der Gelbfärbung zu erkennen war. Die organische Substanz kam dadurch auch in das Schwefelquecksilber bei seiner Ausfällung mit hinein. Das Filtrat vom HgS-Niederschlag war dann vollkommen farblos, aber der Niederschlag selbst zeigte sich schon äußerlich stark harzhaltig. Dieser Übelstand trat hier in besonderem Maße auf, weil die Mercurierungsprodukte des Safrols und Eugenolmethyläthers bei der Zersetzung viel Harz bilden. Selbst durch anhaltendes Extrahieren am Rückflußkühler mit CS_2 nach Treadwell konnte die organische Substanz nicht entfernt werden. Auch wiederholtes Auswaschen mit Alkohol führte nicht zum Ziele. Erst die Anwendung von *Pyridin* als Waschmittel brachte den gewünschten Erfolg, und wir halten dies Verfahren für zweckmäßiger, einfacher und genauer als das viel benutzte von Duppa, bei welchem bei der Verbrennung

[1]) Vgl. auch Manchot und Haas, diese Annalen **399**, 135 (1913).

Digitized by Google

das Quecksilber in einem eingeschalteten U-Rohr aufgefangen und gewogen wird.[1])

Das Pyridin löst die Harze leicht und seine Wirkung ist auch äußerlich leicht zu erkennen; denn farblos angewandt, läuft es beim Auswaschen stark braun gefärbt ab. Daß dabei kein HgS in Lösung geht, wurde durch besondere Kontrollversuche ermittelt, bei welchen sich das Pyridin auch zur Entfernung des Schwefels vorteilhaft erwies. Auch von organischen Quecksilberverbindungen wurden zur Kontrolle Analysen ausgeführt, bei welchen teils mit Pyridin, teils ohne Pyridin gearbeitet wurde. In jedem Fall zeigten die mit Pyridin behandelten Analysen niedrigere und genauere Resultate als die ohne Pyridin behandelten. Die Differenz betrug bis 1,5 Proz. Es zeigte sich, daß die hohen Werte mehr auf Verunreinigungen durch organische Substanz als auf Verunreinigungen durch Schwefel zurückzuführen sind.

Nachdem dies erkannt war, wurde folgende Methode für die Hg-Bestimmungen eingeschlagen: Zersetzung der Substanz in einem Kochkolben mit Glasschliff und 80 cm langem Steigrohr durch 20 ccm 20prozentiger HCl und 3 ccm Perhydrol (unverdünnt) unter gelindem Kochen. Die Operation dauerte im Durchschnitt 3—4 Stunden. Von der organischen Substanz wurde abfiltriert und mit H_2O gut ausgewaschen. Aus der salzsauren Lösung wurde dann das Quecksilber durch halbstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Goochtiegel gesammelt und in folgender Reihenfolge ausgewaschen: heißes Wasser-Alkohol-Pyridin-Alkohol-angewärmter Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Äther. Darauf wurde bei 110° bis zur Konstanz getrocknet.

Die Bestimmung der Halogene wurde nach der Kalkmethode ausgeführt; das Quecksilber wurde vollständig herausdestilliert und der Kalk vorsichtig in verdünnter Salpetersäure gelöst, von der Kohle abfiltriert und das Halogen mit Silbernitrat wie üblich bestimmt.

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 32, 758 (1899).

Digitized by Google

Die Wirkung der Pyridinbehandlung zeigt sich sehr deutlich bei den nachstehend angegebenen drei Werten für Quecksilber. Nur die dritte Bestimmung ist von vornherein unter Anwendung von Pyridin ausgeführt worden und zeigt daher einen merklich niedrigeren Wert an als die beiden anderen ohne Pyridin ausgeführten Analysen. Zur Kontrolle wurden die Niederschläge aus letzteren noch nachträglich mit Pyridin ausgewaschen, welches dabei braungefärbt ablief. Die Werte gingen dadurch von 49,50 Proz. bzw. 49,35 Proz. auf 48,56 bzw. 48,73 herunter.

0,1751 g gaben 0,1881 CO_2 und 0,0422 H_2O.
0,2767 g „ 0,2918 CO_2 und 0,0815 H_2O.
0,3283 g „ 0,1885 HgS.
0,3034 g „ 0,1737 HgS.
0,4503 g „ 0,2540 HgS.
0,2924 g „ 0,1096 AgCl.
0,3846 g „ 0,1382 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3HgCl$		Gef.		
C	28,91	29,31	28,77		
H	2,67	2,70	3,30		
Hg	48,32	49,50 (48,56)	49,35	(48,73)	48,63
Cl	8,54	9,27	8,89		

Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein, zweifellos handelt es sich hier um ein Anlagerungsprodukt von $Hg<^{OH}_{Cl}$ an Safrol, also um $C_{10}H_{10}O_2.Hg<^{OH}_{Cl}$. Diese Annahme wird noch unterstützt dadurch, daß durch verdünnte Salzsäure sehr leicht Safrol abgespalten wird. Überdies würde eine H_2O ärmere Verbindung $C_{10}H_9O_2HgCl$ für C 30,07 Proz. und für Hg 50,25 Proz. ergeben; das würde bei C einen Mehrgehalt von 1,16 Proz. und bei Hg einen solchen von 1,93 Proz. ausmachen. Beim Kohlenstoff sind solche Differenzen ausgeschlossen, und beim Quecksilber wäre dann zu wenig gefunden worden, während fast durchweg bei den Quecksilberbestimmungen etwas zuviel gefunden wurde. Auch ist noch zu berücksichtigen, daß

Digitized by Google

Safrol-Quecksilberoxychlorid äußerst gut krystallisiert und daher in sehr großer Reinheit erhalten werden kann. Das bei der Mercurierung auf dem Boden des Gefäßes sich absetzende schwere Öl erwies sich als monomercuriertes Safrol, da es bei der Umsetzung mit Kochsalz gleichfalls das eben beschriebene Chlorid $C_{10}H_{10}O_2.Hg<^{OH}_{Cl}$ lieferte.

Das *Bromid* $C_{10}H_{10}O_2.Hg<^{OH}_{Br}$ wurde in analoger Weise dargestellt. Nur wird hierfür zweckmäßig das Quecksilberacetat in etwas mehr Wasser (16 g in 250 ccm) gelöst, um die Abscheidung eines Öles bei der Mercurierung und Klumpenbildung bei dem Zusammenbringen mit Bromkalium möglichst zu beschränken. Ganz ließ sich letzteres allerdings nicht vermeiden. Man erhielt beim vorsichtigen und langsamen Eingießen in 10prozentige Kaliumbromidlösung eine schwach rosa gefärbte Masse unter gleichzeitiger Bildung einer milchigen Trübung, die mit weißen Flocken vermischt war. Die klebrige Masse erstarrte in Bälde und die milchige Trübung verschwand unter Bildung von weißen Krystallen. Nun wurde die Flüssigkeit von den Niederschlägen abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Bromreaktion nachgewaschen und auf Ton im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute betrug 23 g Rohprodukt, Schmelzp. 144°. Mit Ammoniak betupft, ebenso mit Ammoniumsulfid, zeigte sowohl das rohe wie auch das umkrystallisierte Produkt keine Veränderung. Es wurde durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Hierbei schieden sich lange, seidenartig flimmernde, platte, weiße Nadeln aus vom Schmelzp. 144—145°. Auch aus verdünntem Alkohol ließen sich schöne Krystalle erhalten. In Wasser und Benzol löst sich die Quecksilberverbindung ebenfalls, wenn auch verhältnismäßig schwer. Sehr leicht löslich ist sie in Natronlauge und daraus mit Salzsäure wieder fällbar.

Digitized by Google

0,5467 g gaben 0,5157 CO_2 und 0,1338 H_2O.
0,3246 g „ 0,3089 CO_2 und 0,0630 H_2O.
0,4675 g „ 0.2375 HgS.
0,5031 g „ 0,2562 HgS.
0,4574 g „ 0,1928 AgBr.

	Ber für $C_{10}H_{11}O_2HgBr$	Gef.	
C	26,12	25,75	25,96
H	2,41	2,74	2,17
Hg	43,64	43,79	43,90
Br	17,38	17,94	—

Das *Jodid* $C_{10}H_{10}O_2.Hg<^{OH}_{J}$ erhält man auf die gleiche Weise als einen anfangs klebrigen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop durchsichtige kleine Nadeln erkennen läßt. Dazwischen bemerkte man rote Pünktchen, jedenfalls von Quecksilberjodid herrührend. Ausbeute 23 g, Schmelzpunkt des Rohproduktes 151°. Es wurde in Sprit gelöst und mit Wasser gefällt. Beim Umkrystallisieren blieben die roten Pünktchen fast ungelöst, spurenweise gingen sie allerdings in Lösung, denn das Krystallisationsprodukt hatte zuerst noch ein gelbliches Aussehen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren wurde ein schließlich vollständig weißes Produkt erhalten, das mit der Zeit einen Stich ins Gelbe annahm. Das wiederholt umkrystallisierte Produkt bestand aus flimmernden Nadeln, die bei 152,5° schmolzen. Mit Ammoniumsulfid, Natronlauge und Ammoniak zeigt es kein Quecksilber an. Dagegen wird es durch Schwefelwasserstoffwasser zersetzt. Es färbt sich mit diesem zuerst orange und wird dann schwarz. Beim Kochen mit Wasser wird das Jodid nicht rot, auch von Kaliumjodid wird es nicht verändert. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen leicht in verdünntem Alkohol und in verdünnter Natronlauge. Aus Natronlauge ist es mit Salzsäure wieder fällbar.

Das über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Produkt wurde analysiert.

Digitized by Google

0,3937 g gaben 0,3472 CO_2 und 0,1068 H_2O.
0,4021 g „ 0,3506 CO_2 und 0,0952 H_2O.
0,3411 g „ 0,2978 CO_2 und 0,0841 H_2O.
0,3424 g „ 0,1591 HgS.
0,4021 g „ 0,1862 HgS.
0,3845 g „ 0,1812 AgJ.

Die Werte für H erscheinen ausnehmend hoch, dies läßt sich aber dadurch erklären, daß in das vorgelegte U-Rohr eine Spur von Bleijodid destillierte und beim Übertreiben des Wassers es sich trotz äußerst vorsichtigen und sorgfältigen Arbeitens nicht vermeiden ließ, daß etwas von diesem Bleijodid mit in den Chlorcalciumapparat gelangte.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_3HgJ$			Gef.	
C	23,69	24,06	23,79	23,82
H	2,18	3,04	2,65	2,76
Hg	39,59	40,06	39,92	—
J	25,05	25,47	—	—

Die diesen drei Halogenverbindungen zugrunde liegende einsäurige *Base* $(C_{10}H_{10}O_2HgOH)OH$ ist in Wasser löslich. Ihre wäßrige Lösung läßt sich durch Umsetzen mit AgOH aus dem Bromid leicht erhalten. Die klare Lösung reagiert mit Lackmus schwach alkalisch, gibt aber mit Phenolphthalein keine Färbung. Auch Curcumapapier erleidet keine Veränderung. Durch Salzsäure wird sie getrübt; die Fällung verschwindet beim Erwärmen, wobei starker Safrolgeruch auftritt. Kaliumbromid scheidet krystallisiertes Safrolquecksilberoxybromid ab.

Mercurierung von Eugenolmethyläther

(nach Versuchen von *F. Bössenecker*).

Der benutzte Eugenolmethyläther $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2—CH=CH_2$ (Kahlbaumsches Präparat) wurde auf seine Reinheit durch nochmalige Destillation geprüft. Die Hauptmenge ging unter 718 mm Druck zwischen 240 bis 241° (unk.) über (Lit. Kp. 244—245°).

5,93 g Eugenolmethyläther (1 Mol) wurden zu 10,62 g Quecksilberacetat, in 106 ccm Wasser gelöst, gegeben; schon nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur

Digitized by Google

konnte mit Natronlauge kein Quecksilber mehr nachgewiesen werden. Aus dem Ansatz hatte sich eine schwer bewegliche gelbe Flüssigkeit gebildet. Die Reaktionsmischung wurde darauf noch eine halbe Stunde lang bei 50° auf dem Wasserbad behandelt. Geruch nach Eugenolmethyläther war auch dann noch etwas vorhanden.

Hierauf wurde langsam unter beständigem Umrühren in 10 prozentige Natriumchloridlösung einfiltriert. Sofort bildete sich eine milchige Flüssigkeit, die stark mit klebrigen Bestandteilen durchsetzt war. Nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit aufgehellt, und man konnte schöne, seideglänzende Krystallnadeln beobachten, die pilzartig auf den an den Glaswandungen haftenden schmierigen braunroten Massen wucherten, welche letzteren die Hauptmenge der Niederschläge ausmachten. Die Mutterlauge wurde abgegossen und der krystalline Teil von dem amorphen mechanisch so gut als möglich getrennt. Das krystallisierte Produkt löste sich leicht in heißem Wasser, während die amorphen Verunreinigungen nur schmolzen und ungelöst blieben. Von diesen wurde abfiltriert; im Filtrat bildeten sich alsbald wieder schöne, weiße Nadeln. Diese zeigten nach dem Absaugen auf Ton im Vakuum, über Chlorcalcium getrocknet, einen sehr scharfen Schmelzpunkt von 112,5°. Von Ammoniak und Ammoniumsulfid wurde die Substanz nicht verändert; mit Natronlauge entsteht eine weiße Fällung, die sich leicht im Überschuß löst. In verdünnter Salzsäure zersetzt sie sich unter Bildung von Öltropfen beim leichten Erwärmen, wobei starker Geruch nach Eugenolmethyläther auftritt, der sich als Spaltungsprodukt auch leicht isolieren läßt.

Versuche — zur Verbesserung der Ausbeute — aus den harzigen Nebenprodukten noch mehr krystallisierte Substanz herauszuholen, lieferten zunächst nur ein geringes Ergebnis. Ebensowenig Erfolg hatten Versuche mit geändertem Verhältnis (1:2 und 1:3) zwischen

Digitized by Google

Eugenolmethyläther und Quecksilberacetat. Schließlich erwies sich nach langwierigem Ausprobieren als der beste Weg zur Herstellung des krystallisierten Körpers der folgende: Auf 1 Mol. Eugenolmethyläther nimmt man 1 Mol. Quecksilberacetat, in der zehnfachen Menge Wasser gelöst. Nach einstündigem Behandeln auf dem Wasserbad gießt man nach dem Erkalten den Flascheninhalt in das vierfache Volumen einer 3 prozentigen Natriumchloridlösung. Nun läßt man mehrere Tage stehen, bis keine weitere Krystallbildung zu beobachten ist. Die Krystalle bilden sich nämlich nur sehr langsam. Von der Mutterlauge gießt man ab und verfährt wie oben angegeben. Auch bei dieser Darstellungsweise ist allerdings der größte Teil der Niederschläge eine bräunliche schmierige Masse. Auf diese Weise wurde durch Verarbeitung mehrerer Ansätze genügend viel Material gewonnen. Der Schmelzpunkt der umkrystallisierten Substanz betrug 112,5°. Die über Chlorcalcium gewichtskonstante Substanz wurde analysiert.

0,2579 g gaben 0,2874 CO_2 und 0,0737 H_2O.
0,3154 g „ 0,3531 CO_2 und 0,1026 H_2O.
0,3202 g „ 0,1720 HgS.
0,3506 g „ 0,1896 HgS.
0,2946 g „ 0,1015 AgCl.

Bei den Quecksilberbestimmungen bemerkt man, daß auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sich sofort HgO bildet. Bei der Zersetzung tritt starke Harzbildung auf, und auch das Quecksilbersulfid zeigt sich schon durch den Augenschein erkennbar als mit organischen Stoffen verunreinigt. Es ist deshalb nötig, gut mit Pyridin auszuwaschen.

Auf Grund dieser Analysen ergibt sich die Bruttoformel $C_{11}H_{15}O_3HgCl$, d. h. es liegt ein Additionsprodukt von Eugenolmethyläther und Quecksilberoxydchlorid vor. Die Verbindung ist also analog zusammengesetzt wie die Safrolderivate.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{15}O_3HgCl$	Gef.	
C	30,62	30,40	30,54
H	3,52	3,20	3,64
Hg	46,52	46,31	46,63
Cl	8,22	8,52	—

Aus *Eugenol* $C_6H_3OH(OCH_3)CH_2—CH=CH_2$ selbst konnte im Gegensatz zu seinem Methyläther kein gut definiertes Produkt gewonnen werden, wenngleich das mit 3 Mol. Quecksilberacetat entstehende Produkt etwas bessere äußere Eigenschaften besitzt wie das mit Hilfe von 1 Mol. Quecksilbersalz gewonnene. Aber auch ersteres ist wegen seiner sehr geringen Löslichkeit nur schwer zu reinigen. Nach Versuchen von F. Mährlein sind in dem mit Hilfe von 3 Mol. Quecksilberacetat erhaltenen Chlorid je zwei Atome Quecksilber und Chlor vorhanden. Die Analysen weisen auf eine Verbindung von 1 Mol. Eugenol $C_{10}H_{11}O_2$ mit $HgCl_2.HgO$ hin. Bei der Zersetzung mit Salzsäure wurde Eugenol zurückgewonnen.

Ähnliche Erfahrungen wurden gemacht, wenn man *Safrol* mit 3 Mol. Quecksilberacetat statt wie oben mit einem Molekül in Reaktion brachte. Auch das Safrol nimmt unter diesen Bedingungen ein zweites Atom Quecksilber auf. Das durch Umlösen aus 25 prozentiger Essigsäure, welche aber nur sehr geringe Mengen auflöst, gereinigte Produkt lieferte bei den Analysen von Mährlein Werte, welche einer Verbindung von Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ mit $HgCl_2.HgO$ entsprechen. Bei der Spaltung mit Salzsäure konnte Safrol in beträchtlicher Menge zurückgewonnen werden.

Die Mercurierung von *Styrol* $C_6H_5CH = CH_2$ liefert nach Versuchen von Mährlein komplizierter zusammengesetzte Produkte als nach dem Obigen aus Styrolderivaten und Äthylen entstehen. 2 g Styrol wurden mit einer Lösung von 19 g Quecksilberacetat in 170 ccm Wasser 8 Stunden lang geschüttelt und das Reaktionsgemisch, welches stark nach Styrol roch, in 10 prozentige Kochsalzlösung eingegossen. Das Produkt ist ziem-

Digitized by Google

lich zersetzlich und enthält das Quecksilber nicht fest gebunden. Es wird durch Natronlauge gelb, durch Schwefelammonium schwarz gefärbt. Die wäßrige Lösung riecht nach Styrol; beim Erwärmen wird der Styrolgeruch sehr intensiv. Durch sehr vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die Substanz in Blättchen krystallisiert. Schmelzp. 112°. Ein gleichartiges Produkt wurde auch mit einer Mischung von $HgCl_2$ und Natriumacetat statt mit Quecksilberacetat erhalten. Die Zusammensetzung war nicht bei allen Produkten genau die gleiche, insofern bei geringer Abänderung der Versuchsbedingungen und der Trocknung der Wassergehalt variierte, während das Verhältnis zwischen Styrol und Quecksilber gleich blieb. So wurde ein Produkt von der Zusammensetzung $3C_8H_8.3HgOHCl.HgCl_2$ beobachtet, während ein im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Produkt wasserärmer war. Mit 1 Mol. Quecksilberacetat angesetzte Versuche lieferten wieder ein anderes quecksilberärmeres, aber ebenfalls sehr zersetzliches Produkt. Diese Versuche, während des Krieges angestellt, konnten aus äußeren Gründen schon wegen Materialschwierigkeiten nicht ganz zu Ende geführt werden und ich möchte später auf sie zurückkommen. Sie lassen einstweilen erkennen, daß Styrol ebenfalls basisches Quecksilbersalz anlagert, welches aber — zum mindesten teilweise — nur locker addiert ist.

Digitized by Google

Die Mercurierung von Phenoläthern.

(5. Mitteilung[1]) über Mercurierungsvorgänge):

von *W. Manchot*,

nach Versuchen von *F. Bössenecker*.

Die im Verein mit meinen Mitarbeitern J. Haas, Klüg, Bössenecker und Mährlein von mir ausgeführten Untersuchungen über die Mercurierung von Acetylen und Äthylen, sowie Acetylen- und Äthylenderivaten geben im ganzen ein klares und geschlossenes Bild dieser Vorgänge. Es wird in allen Fällen basisches Quecksilbersalz an das ungesättigte Molekül angelagert. Aber es entsteht nicht eine Strukturverbindung

$$>CHgX-C\leqslant OH,$$

in welcher $Hg\begin{matrix}OH\\X\end{matrix}$ mit seinen Teilen HgX an das eine und OH an das andere Kohlenstoffatom einer mehrfachen Bindung unter Absättigung und Verschwinden der letzteren angelagert wäre, sondern es bleibt die Anlagerung hier zunächst in einer Phase stehen, bei welcher sich zwar die Betätigung des ungesättigten Zustandes der Kohlenstoffverbindung an sich, nicht aber eine bestimmte Beziehung zu einzelnen Valenzen erkennen läßt. Aber auch in dieser Phase der Anlagerung kann, wie gezeigt wurde, das Quecksilber sehr fest gebunden sein, so daß die normalen Reaktionen der Quecksilbersalze ausbleiben.

Es entsteht nun die Frage: Wie wird der Anlagerungsvorgang verlaufen, wenn die besondere Art der Doppelbindungen in Reaktion tritt, welche in den Ringsystemen wie Thiophen, Benzol u. a. vorliegt? Volhard[2]) einerseits und Dimroth[3]) andererseits haben ja

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

[2]) Diese Annalen **267**, 172 (1892).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); **35**, 2032, 2853 (1902).

Digitized by Google

gezeigt, daß hier die Einwirkung von Quecksilbersalzen direkt zum Ersatz eines Kernwasserstoffatoms durch die Gruppe —HgX führt. Andererseits aber geht die allgemeine Annahme dahin, daß bei der Substitution im Benzolkern zunächst eine Anlagerung an letzteren erfolgt, wenn auch z. B. bei der Bromierung diese primären Produkte nicht direkt faßbar sind. Es bleibt aber nach dem Obigen die Anlagerung von HgOHX an Äthylen in einer Phase stehen, welche bei der Einwirkung von Brom nicht festgehalten werden kann. Also erscheint es denkbar, daß man auch bei den Benzolderivaten eine der Substitution vorausgehende Anlagerung während der Mercurierung feststellen könnte. Es wäre z. B. denkbar, daß bei der Mercurierung von Phenol mit Quecksilberacetat zunächst ein der Verbindung $C_2H_4.Hg\langle^{OH}_{C_2H_3O_2}$ analoges Anlagerungsprodukt $C_6H_5OH.Hg\langle^{OH}_{C_2H_3O_2}$ entstünde, welches sich durch intramolekulare Salzbildung alsbald in C_6H_5OHgX umwandeln müßte. Eine solche Verbindung würde mit einer im Kern mercurierten Verbindung $C_6H_4\langle^{OH}_{HgX}$ isomer sein. Aber es wäre ein ziemlich aussichtsloses Beginnen, diese isomere Form von der kernmercurierten Form unterscheiden zu wollen. Der ungesättigte Zustand des Kerns könnte z. B. auch bei einem solchen Salz wie C_6H_5OHgX feste Bindung des Quecksilbers unter Versagen der normalen Quecksilberreaktionen ähnlich wie bei den Äthylen- und Safrolquecksilberderivaten bewirken. Auch brauchte ein solches Salz nicht unlöslich in Natronlauge zu sein, da nämlich letztere etwa Rückbildung von $C_6H_5OH.Hg\langle^{OH}_{X}$ verursachen könnte. Außerdem ist die Löslichkeit von mercurierten Phenolen in Natronlauge, welche als Beweis für ein freies Hydroxyl angesehen worden ist[1]), offenbar

[1]) Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2156 (1898).

Digitized by Google

als solcher dann gegenstandslos, wenn die quecksilberhaltige freie Base schon in *Wasser* löslich ist, wie es nach unseren Erfahrungen oft der Fall ist. (Vgl. Experimentelles bei Chlorquecksilberkresolmethyläther.)

Auf jeden Fall geht aus dem Gesagten hervor, daß gerade bei den Phenolen Komplikationen durch das Hydroxyl entstehen können. Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Hrn. Bössenecker die Mercurierung der Phenol*äther* zum Gegenstand der nachfolgenden Untersuchung gemacht. Aus Dimroths[1]) Versuchen ist zu entnehmen, daß das Verhalten der Phenoläther gegenüber dem mercurierten Agens von dem der Phenole abweicht. „Während Quecksilberacetat auf Phenole im allgemeinen schon bei Zimmertemperatur einwirkt, erfolgt bei Phenoläthern eine Reaktion erst bei Wasserbadtemperatur." Anschließend wird die Mercurierung von Anisol durch Erwärmen von trockenem Quecksilberacetat mit überschüssigem Anisol (8 Mol.) auf dem Wasserbad beschrieben. Indessen haben wir beobachtet, daß Phenoläther — auch Anisol — wennschon etwas träge bei 50° aus einer wäßrigen 10 prozentigen Lösung von Quecksilberacetat Quecksilber aufnehmen. Bei diesen Versuchen wurden 3 oder auch nur 1 Mol. Quecksilberacetat angewandt. Aufgenommen wurde auch bei Anwendung von überschüssigem Quecksilbersalz von Kresolmethyläther, Anisol und Phenetol nur je ein Atom Hg. Die Zusammensetzungen der so gewonnenen Produkte wichen von den für kernmercurierte Verbindungen berechneten sehr deutlich ab.[2]) Auch entsprechen sie bei den verschiedenen Körpern einander nicht genau. Beides ist nur dann verständlich, wenn diese Produkte als Anlagerungsverbindungen aufgefaßt werden, bei welchen die zum Ersatz der Kernwasserstoffatome führende H_2O-Abspaltung noch nicht eingetreten ist. Handelt es sich um solche, so ist leicht erklärlich, daß die angelagerte

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2867 (1902).

[2]) Bezüglich der Analysen vgl. vorige Abhandlung.

Digitized by Google

Quecksilberkomponente in einem von Fall zu Fall verschiedenen Grade hydrolysiert sein kann, und es ist sogar viel wahrscheinlicher, daß letzteres der Fall sein wird, als daß die entstehenden Produkte genau analoge Zusammensetzung besitzen sollten. Die Anisol- und die Phenetolverbindung enthielten überhaupt keine Essigsäure mehr, waren also vollständig hydrolysiert, während im Falle des Kresolmethyläthers die Quecksilberkomponente der Verbindung ein zu $^2/_3$ hydrolysiertes basisches Acetat ist, nämlich $Hg(C_2H_3O_2)_2 . 2HgO$. Man erhielt nämlich aus Kresolmethyläther die Verbindung $3C_6H_4CH_3(OCH_3) . Hg(C_2H_3O_2)_2 . 2HgO$, aus Phenetol $C_6H_5OC_2H_5 . Hg(OH)_2$ oder $[C_6H_5OC_2H_5 . HgOH]OH$ und aus Anisol $C_6H_5OCH_3 . Hg(OH)_2$ oder $[C_6H_5OCH_3 . HgOH]OH$. Die Anisolverbindung bietet schon einen Hinweis auf beginnende Wasserabspaltung, d. h. auf geringe Beimengung einer wasserärmeren Substanz (vgl. Experimentelles).

Diese Substanzen werden durch verdünnte Salzsäure schon bei gelindem Erwärmen leicht gespalten. Sie behalten aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol ihre Zusammensetzung bei. Bringt man sie dagegen mit Halogenalkalien zur Umsetzung, so zeigen sie die Zusammensetzung von im Kern mercurierten Produkten. Man erhielt aus der p-Kresolmethyläther-quecksilberoxydverbindung schon als Rohprodukt die reine Verbindung $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\HgCl\end{cases}$ (Schmelzp. 162°), deren Zusammensetzung von einem um ein H_2O reicheren Produkt erheblich abweicht. Aus dem Phenetolderivat $C_6H_5OC_2H_5 \cdot Hg(OH)_2$ erhielt man durch Umsetzung mit Kaliumbromid die von Michaelis[1]) aus p-Quecksilberdiphenetyl und $HgCl_2$ bereits erhaltene, im Kern mercurierte Verbindung $C_6H_4HgBr(OC_2H_5)$ im reinen Zustande. Das Anisolderivat $C_6H_5OCH_3 \cdot Hg(OH)_2$ endlich lieferte, mit NaCl umgesetzt, p-Anisylquecksilberchlorid, welches mit dem von Michaelis

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 259 (1894).

Digitized by Google

und Rabinerson[1]) aus Quecksilberdianisyl und $HgCl_2$, später von Dimroth erhaltenen, identisch ist.

Die Umwandlung der primären Anlagerungsverbindungen in kernmercurierte Substanzen erfolgt also hier erst bei den zur Umwandlung in die Quecksilberhalogenverbindungen dienenden Operationen.

Experimentelles.

Mercurierung von p-Kresolmethyläther.

Verwendet wurde Kahlbaumsches Präparat, welches bei 171—172° (unk.) und 724 mm destillierte (Lit. Kp. 175,5° bei 762,5 mm). Eine Verbrennung bestätigte die Reinheit des Präparates.

I. 4,8 g p-Kresolmethyläther (1 Mol.) und 38,4 g Quecksilberacetat (3 Mol.), in 384 ccm Wasser gelöst, wurden in einer Stöpselflasche unter oftmaligem Schütteln auf 50° erwärmt. Eine Veränderung der Reaktionsmischung war in der ersten Stunde nicht zu bemerken. Allmählich bildete sich dann eine leichte Emulsion, und der bisher oben schwimmende p-Kresolmethyläther sank auf den Boden der Flasche in Form von schweren Öltropfen. Bald darauf setzten sich an den Ölkügelchen kleine weiße Krystalle fest und nach Verlauf von einigen Stunden bildeten sich weiße, flockige Niederschläge in reichem Maße. Nach mehreren Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Die Flüssigkeit war mit weißen flockigen Niederschlägen erfüllt, und eine kleine Probe, mit Natronlauge versetzt, gab noch starke Quecksilberreaktion; andererseits war aber der Geruch nach p-Kresolmethyläther noch sehr stark. Von den Niederschlägen wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der Quecksilberreaktion ausgewaschen. Die Ausbeute betrug etwa 12 g.

Das Rohprodukt wurde aus 20prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, aus der es in voluminösem Kry-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2344 (1840).

Digitized by Google

stallbrei herauskam, welcher aus langen, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 130—131° bestand. Aus verdünntem Alkohol erhält man ebenfalls lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 130,5°, aus Methylalkohol kugelige Aggregate von kleinen Nädelchen. Ammoniumsulfid und Natronlauge zeigen in der Kälte und in der Wärme kein Quecksilber an.

Das aus 20prozentiger Essigsäure umkrystallisierte Produkt wurde über Chlorcalcium zur Konstanz gebracht und analysiert (Ia).

0,4113 g gaben 0,4542 CO_2 und 0,1096 H_2O.
0,3942 g „ 0,2492 HgS.
0,3529 g „ 0,2215 HgS.

Die Quecksilberbestimmungen werden durch Zersetzung der Substanz mit 3 ccm konz. Salpetersäure und 20 ccm 20prozentiger Salzsäure ausgeführt und die Fällungen nach Treadwell ausgewaschen.

Das aus Essigsäure krystallisierte Produkt wurde nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und die Analyse wiederholt. (Präparat Ib.) Schmelzp. 131,5°.

0,3456 g gaben 0,3842 CO_2 und 0,0850 H_2O.
0,3138 g „ 0,1944 HgS.
0,2348 g „ 0,1452 HgS.

Bei den Quecksilberbestimmungen wurden dieses Mal als Oxydationsmittel 2 ccm Perhydrol verwendet und im übrigen wie bei Ia verfahren. Gegenüber dem nur aus Essigsäure umkrystallisierten Präparat Ia ist der Quecksilbergehalt bei Ib etwas gesunken, während die anderen Werte konstant blieben, Schwankungen, die allerdings auch davon herrühren dürften, daß bei den Analysen dieser Präparate Ia und Ib die Pyridinmethode noch nicht angewendet wurde.

II. Bei einem zweiten Ansatz wurden Quecksilberacetat und p-Kresolmethyläther im Verhältnis 1:1 angewandt.

8,4 g p-Kresolmethyläther (1 Mol.) und 22,4 g Quecksilberacetat (1 Mol.), in 224 ccm Wasser gelöst, wurden

Digitized by Google

in einer Stöpselflasche zusammengegeben und auf 50° erwärmt. Die Bildung der Niederschläge erfolgte ebenso träge wie bei Versuch I. Nach 4 Tagen wurde abfiltriert, wobei sich noch reichliche Mengen von p-Kresolmethyläther zeigten. Auch hier fiel die Quecksilberreaktion mit Natronlauge noch positiv aus. Die ausgewaschenen Niederschläge wurden auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt krystallisierte aus Methylalkohol in kugeligen Aggregaten kleiner Nadeln. Aus Wasser fällt es zuerst milchig aus, dann in platten, durchsichtigen Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen.

Das Rohprodukt wurde in verdünntem Alkohol gelöst, aus dem es sehr voluminös in dünnen weißen Nadeln ausfiel, und analysiert. Schmelzp. 132°. Ammoniumsulfid und Natronlauge zeigen kein Quecksilber an.

0,3986 g gaben 0,4418 CO_2 und 0,1135 H_2O.
0,4518 g „ 0,2882 HgS.
0,2537 g „ 0,1598 HgS.

III. Bei einem dritten Ansatz wurden 12,2 g p-Kresolmethyläther (1 Mol.) und 31,8 g Quecksilberacetat in 318 ccm Wasser wie bei I und II behandelt. Das Rohprodukt wurde jedoch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 132—133°. In verdünntem Alkohol gelöst, gibt es neutrale Reaktion; mit neutraler Natriumchloridlösung versetzt, tritt intensiv basische Reaktion auf. Das gewichtskonstante Präparat wurde analysiert:

0,3828 g gaben 0,4214 CO_2 und 0,1062 H_2O.
0,3976 g „ 0,2506 HgS.

Aus den Analysen der drei Präparate ist zu entnehmen, daß es sich um einen einheitlichen Körper (Schmelzp. 132°) handelt. Aus dem Atomverhältnis von $Hg:C = 1:9{,}334$ oder $3:28$ ergibt sich die Bruttoformel $C_{28}H_{36}O_9Hg_3$, welche sich zwanglos auflösen läßt in $3C_6H_4CH_2(OCH_3).Hg(C_2H_3O_2)_2.2HgO$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{28}H_{36}O_6Hg_3$	Gef. Ia	Ib	II	III
C	30,06	30,13	30,33	30,24	30,03
H	3,24	2,98	2,75	3,19	3,10
Hg	53,82	54,49	53,41	54,24	54,33
		54,11	53,31	54,30	—

Die Präparate Ib, II und III wurden aus Alkohol, Präparat Ia aus 20prozentiger Essigsäure krystallisiert. Bei Ia und Ib wurden die Hg-Bestimmungen noch ohne Pyridin ausgeführt.

Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein, und obige Formel dürfte begründet erscheinen. Immerhin weisen die Quecksilberzahlen darauf hin, daß die Hydrolyse des angelagerten basischen Quecksilberacetats in den einzelnen Präparaten ganz kleine Schwankungen zeigt, wie leicht verständlich ist. Es liegt also ein Anlagerungsprodukt von basischem Quecksilberacetat an p-Kresolmethyläther vor.

Chlorquecksilberkresolmethyläther, $CH_3O.C_6H_3(CH_3)HgCl$.

Die klare Mutterlauge von dem oben beschriebenen Mercurierungsansatz gibt, mit Natriumchlorid versetzt, einen weißen Niederschlag, welcher p-Kresolmethyläther, Quecksilber und Chlor enthält. Um aber schon von vornherein eine reine Chlorverbindung zu erhalten, wurde ein anderer Weg zur Herstellung des Chlorides beschritten. Das aus p-Kresolmethyläther und 3 Mol. Quecksilberacetat erhaltene Reinprodukt wurde in verdünntem Alkohol gelöst und die klare Lösung in heiße 10prozentige Natriumchloridlösung eingegossen, sofort schied sich ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen; das Filtrat reagierte stark basisch. Das auf Ton im Vakuum getrocknete Präparat hatte den Schmelzpunkt 162°; Ammoniumsulfid, Ammoniak und Natronlauge zeigen kein Quecksilber an. In Wasser ist es schwer löslich, dagegen leichter in Natronlauge, weil die dem Chlorid entsprechende in Wasser

Digitized by Google

lösliche kernmercurierte Base $CH_3OC_6H_4(CH_3)HgOH$ entsteht. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird das Chlorid wieder gefällt. Die trübe, wäßrige Flüssigkeit hellt sich auf Zusatz von Lauge wieder auf, und beim Ansäuern entsteht wieder die Trübung.

Ein Teil des Präparates wurde in 96prozentigem Alkohol gelöst, aus welchem es in weißen verzweigten Nadeln vom Schmelzp. 162° ausfällt. Auch das umkrystallisierte Produkt gibt mit Natronlauge, Ammoniak und Ammoniumsulfid keine Quecksilberreaktion.

Um etwaige Veränderungen beim Umkrystallisieren nicht zu übersehen, wurde zunächst das *nicht* umkrystallisierte, aber aus reinem umkrystallisierten Material hergestellte Präparat analysiert:

0,2253 g gaben 0,1464 HgS.
0,1721 g „ 0,1706 CO_2 und 0,0495 H_2O.

Das umkrystallisierte Produkt lieferte folgende Werte:

0,2864 g gaben 0,1871 HgS.
0,1574 g „ 0,1542 CO_2 und 0,0401 H_2O.
0,4134 g „ 0,1706 AgCl.

Es zeigt sich, daß beide Präparate, umkrystallisiertes und nicht umkrystallisiertes, die gleiche Zusammensetzung haben. Aus dem Atomverhältnis ergibt sich die Bruttoformel C_8H_9OHgCl oder $C_6H_3(CH_3)(OCH_2).HgCl$.

	Ber. für C_8H_9OHgCl	Gef.	
C	26,89	27,04	26,73
H	2,54	3,22	2,85
Hg	56,16	56,02	56,32
Cl	9,93	—	10,21

Es liegt also hier ein im Benzolkern mercuriertes Substitutionsprodukt vor. Die Zahlen für ein um H_2O reicheres Anlagerungsprodukt $C_8H_{10}O.Hg<^{OH}_{Cl}$ sind:

C 25,60 Proz. H 2,96 Proz. Hg 53,47 Proz. Cl 9,45 Proz.

Bei der Umwandlung des Anlagerungsproduktes aus p-Kresolmethyläther und basischem Quecksilberacetat in

Digitized by Google

das Chlorid tritt also Wasserabspaltung ein, welche zum Eintritt des Quecksilbers in den Benzolkern führt.

Mercurierung von Anisol.

Verwendet wurde von Kahlbaum bezogenes, bei 149—150° und 726 mm destilliertes Anisol (Lit. Kochpunkt 154,3° bei 762 mm). Auch bei einer Verbrennung erwies sich das Präparat als vollkommen rein.

I. 7,8 g Anisol (1 Mol.) und 70 g Quecksilberacetat (3 Mol.), in 700 ccm Wasser gelöst, wurden bei 50° drei bis vier Tage lang erhitzt und von Zeit zu Zeit eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine kräftig durchgeschüttelt. Anfangs war keine Reaktion zu beobachten und dann erfolgte sie nur sehr träge. Es setzten sich an den Anisolkügelchen allmählich kleine Krystalle fest, und schließlich bildeten sich reichlich weiße, flockige Niederschläge. Beim Abbrechen des Versuches war noch sehr starke Quecksilberreaktion mit Natronlauge zu beobachten; auch war noch unverändertes Anisol vorhanden. Die Niederschläge wurden mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 170°. Umkrystallisiert wurde das Rohprodukt aus 25 prozentiger Essigsäure, aus der es in einem voluminösen Krystallbrei, bestehend aus feinen Nadeln, herauskam. Schmelzpunkt 173°. Die Ausbeute betrug 20 g Reinprodukt.

Die Substanz gab mit Natronlauge, Ammoniak und Ammoniumsulfid keine Quecksilberreaktion; mit verdünnter Salzsäure erwärmt, zersetzt sie sich, wobei starker Geruch nach Anisol auftritt.

Das Reinprodukt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der Aufarbeitung des Destillates konnte nichts gefunden werden. Das Reinprodukt enthielt also keinen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper.

Um endlich auch sicher zu sein, daß das Anisol bei der Mercurierung keine Veränderung erlitten hat, wurde eine Spaltung des Quecksilberderivats mit Salzsäure

Digitized by Google

ausgeführt. Das hierzu nötige Quecksilberderivat wurde aus einem neuen Ansatz gewonnen und aus 25prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. 17,85 g Quecksilberverbindung wurden mit der 15fachen Menge 20prozentiger Salzsäure sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Verlaufe weniger Minuten ging ein gelbes Öl über, welches starken Anisolgeruch besaß und auch nach seinem Siedepunkt leicht als Anisol zu indentifizieren war.

0,2650 g gaben 0,1842 HgS.
0,3014 g „ 0,2087 HgS.
0,3576 g „ 0,3206 CO_2 und 0,0668 H_2O.
0,3954 g „ 0,3473 CO_2 und 0,1032 H_2O.

Die Quecksilberbestimmungen wurden durch Zersetzen mit 20 ccm 20prozentiger Salzsäure und 3 ccm konz. Salpetersäure ausgeführt.

II. Bei einem zweiten Ansatz wurden Anisol und Quecksilberacetat im Verhältnis 1:1 in Reaktion gebracht. 5,5 g Anisol (1 Mol.) und 16 g Quecksilberacetat (1 Mol.), in 160 ccm Wasser gelöst, wurden wie oben behandelt. Die Reaktionsvorgänge spielten sich in gleicher Weise ab. Dauer des Versuches $2^1/_2$ Tage. Quecksilber war noch nachweisbar, Geruch nach Anisol unmerklich. Das Rohprodukt wurde diesmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält daraus schöne, weiße Nadeln, die bei 164° sintern und erst bei 169° vollständig geschmolzen sind. Mit Natronlauge und Ammoniumsulfid gibt die Substanz keine Quecksilberreaktion; auch beim Kochen mit verdünnter Natronlauge zeigte sich kein gelbes Quecksilberoxyd. In heißem Wasser ist die Substanz verhältnismäßig leicht löslich.

Auf feuchtem rotem und blauem Lackmuspapier bewirkt sie keine Veränderung, während das durch trocknes Erhitzen von Quecksilberacetat mit Anisol nach Dimroth dargestellte kernmercurierte p-Anisylquecksilberacetat sauer reagiert. Versetzt man ferner das in verdünntem Alkohol gelöste Präparat mit neutraler Natriumchlorid-

Digitized by Google

lösung, so tritt basische Reaktion auf, jedoch nicht in so starkem Maße wie bei dem letzteren Körper. Von diesem ist die Substanz auch darin verschieden, daß sie in verdünntem Alkohol schwerer löslich ist. Ferner fiel die Kakodylreaktion im Gegensatz zum p-Anisylquecksilberacetat negativ aus. Die Substanz ist essigsäurefrei, wie auch die Analyse erkennen läßt.

Das über Chlorcalcium gewichtskonstante Präparat wurde analysiert.

0,5020 g gaben 0,3496 HgS.
0,3706 g „ 0,2596 HgS.
0,2997 g „ 0,2695 CO_2 und 0,0854 H_2O.

Aus den Analysen geht hervor, daß das mit Ansatz I (Schmelzp. 173°) erhaltene Produkt mit dem von Ansatz II identisch ist, obgleich sein Schmelzpunkt mit dem vom Präparat II (Schmelzp. 169°) nicht genau übereinstimmt.

Ber. für $C_7H_{10}O_3Hg$			Gef.		
C	24,52	24,46	23,96	24,53	
H	2,94	2,09	2,92	3,19	
Hg	58,53	59,92	59,69	60,03	60,38

Hierbei sind allerdings die Quecksilberwerte etwas hoch. Die etwa noch in Betracht zu ziehende Formel $C_{14}H_{18}O_5Hg_2$ oder $2C_7H_8O.2HgO.H_2O$ mit 25,1 Proz. C und 60,1 Proz. Hg gibt zwar im Quecksilber stimmende Werte, welchen jedoch die sonstige Erfahrung, daß durchweg etwas zu *hohe* Hg-Werte gefunden werden, entgegensteht, auch wäre dann ein ziemlicher Minderbetrag im Kohlenstoff gefunden worden, was wieder der sonstigen Erfahrung nicht entspricht. Immerhin weisen die Zahlen auf eine in geringem Grade eingetretene Wasserabspaltung der Verbindung $C_7H_{10}O_3Hg$ hin, wodurch sich entsprechend der bekannten Erfahrung, daß wasserhaltige Substanzen etwas schwankende Schmelzpunkte zeigen, auch die Differenzen in den Schmelzpunkten erklären. In der Tat wurde bei mehrstündigem Erhitzen auf 105° eine Gewichtsabnahme von 0,8 Proz.

Digitized by Google

an einem über Chlorcalcium und konz. Schwefelsäure gewichtskonstanten Präparat beobachtet. Hiernach dürfte die Bruttoformel $C_7H_{10}O_3Hg$ richtig sein, welche in $C_7H_8O.Hg(OH)_2$ bzw. wenn man die zugrunde liegende einsäurige Base veranschaulichen will, in $(C_7H_8O.HgOH)OH$ aufzulösen ist.

Zur *Umwandlung in das Chlorid* versetzte man das nach Ansatz II gewonnene reine Quecksilberderivat, in Alkohol gelöst, mit heißer Kochsalzlösung. Das chlorhaltige Produkt erwies sich als schwer löslich und bei der direkten Analyse als nicht einheitlich, lieferte aber beim Extrahieren mit Sprit, der nur schwer löst, reines p-Anisylquecksilberchlorid $CH_3OC_6H_4HgCl$ vom Schmelzpunkt 236—237°. Das Chlorid ist also keine Anlagerungsverbindung mehr, sondern identisch mit der Verbindung, welche Michaelis und Rabinerson[1]) aus p-Quecksilberdianisyl und $HgCl_2$ dargestellt haben. Später erhielt sie Dimroth[2]), indem er die Mutterlauge der Mercurierung von Anisol mit Kochsalz versetzte, wobei die Mercurierung — anders als bei uns — durch Zusammenschmelzen von trocknem Quecksilberacetat mit einem großen Überschuß von Anisol (8 Mol.) ausgeführt wurde. Nach Michaelis liegt der Schmelzpunkt bei 239°. Dimroth gibt keinen Schmelzpunkt an. Die Analyse und der direkte Vergleich mit einem nach Dimroth dargestellten Präparat, dessen Schmelzpunkt wir wie oben zu 236—237° fanden, bestätigte die Identität.

Mercurierung von Phenetol.

Das benützte Phenetol (Kahlbaumsches Präparat) hatte einen Siedepunkt von 167—168° (unk.) bei 725 mm Druck (Lit. Kochp. 172° bei 760 mm).

12,2 g Phenetol (1 Mol.) wurden mit 31,8 g Quecksilberacetat (1 Mol.) in 318 ccm Wasser auf 50° erhitzt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2344 (1890).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2867 (1902).

Digitized by Google

Die Bildung des Niederschlags erfolgte sehr träge, selbst durch langes, wiederholtes Behandeln auf der Schüttelmaschine wurde sie nicht wesentlich beschleunigt. Nach 10tägigem Stehen wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 18 g. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 135,5°. Es gibt mit Ammoniumsulfid, Ammoniak und Natronlauge keine Quecksilberreaktion. Aus Methylalkohol erhält man es in kugeligen Aggregaten und aus Wasser in kleinen verfilzten Nadeln. Gibt man zu der wäßrigen Lösung des Quecksilberderivats Kalilauge, so entsteht zunächst eine ziemlich starke Fällung; auf Zusatz von mehr Wasser und beim Erwärmen löst sich diese dann auf. Beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure tritt starker Phenetolgeruch auf.

Das gewichtskonstante Präparat wurde analysiert.

0,7268 g gaben 0,7147 CO_2 und 0,1840 H_2O.
0,6036 g „ 0,5892 CO_2 und 0,1807 H_2O.
0,6875 g „ 0,4536 HgS.
0,4072 g „ 0,2684 HgS.

Ber. für $C_8H_{12}O_3Hg$		Gef.	
C	26,91	26,84	26,63
H	3,39	2,83	3,35
Hg	56,23	56,38	56,82

Es liegt also ein Anlagerungspunkt von wasserhaltigem Quecksilberoxyd an Phenetol vor, nämlich $C_2H_5OC_6H_5.Hg(OH)_2$, dessen Konstitution man, um die zugrunde liegende einsäurige Base anzudeuten, auch durch die Schreibweise $(C_2H_5OC_6H_5.HgOH)OH$ zum Ausdruck bringen kann.

Um das Verhalten dieser Substanz bei der *Umsetzung mit Halogenalkalien* zu prüfen, wurde sie mit Bromkalium umgesetzt. Da auch hier beim Versetzen der Mutterlauge von der Mercurierung mit Kaliumbromid Niederschläge entstehen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind, so versetzte man die

Digitized by Google

in verdünntem Alkohol gelöste reine Verbindung mit heißer 10prozentiger Kaliumbromidlösung. Der entstehende weiße Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet. Schmelzp. 193°. In Wasser ist das Produkt fast unlöslich, in Alkohol etwas und in Natronlauge etwas leichter löslich. Mit Ammoniak, Natronlauge und Ammoniumsulfid gibt die Substanz keine Quecksilberreaktionen. Umkrystallisieren war nicht möglich. Die Analyse zeigte jedoch, daß dieses Produkt nicht einheitlich ist. Durch Extrahieren mit Sprit erhielt man ein in verzweigten Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmelzp. 238°, welches nach seinen Eigenschaften identisch ist mit dem Körper, den Michaelis[1]) aus p-Quecksilberdiphenetyl und $HgCl_2$ erhalten hat (Schmelzp. 241,5°). Das Bromid ist also keine Anlagerungsverbindung mehr, sondern das im Kern mercurierte p-Phenetylquecksilberbromid $C_2H_5OC_6H_4HgBr$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 259 (1894).

(Geschlossen den 23. August 1920.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google